Untersuchungen über das chemische Verhalten des Phosphors im Eisen.

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. PHILIPP GÜNTHER
aus Karlsruhe.

Referent: Prof. E. Diepschlag
Korreferent: Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. O. Ruff.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1929.

Druck: Schwabenverlag Aktiengesellschaft, Aalen.

Untersuchungen über das chemische Verhalten des Phosphors im Eisen.

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. PHILIPP GÜNTHER
aus Karlsruhe.

Referent: Prof. E. Diepschlag
Korreferent: Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. O. Ruff.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1929.

Druck: Schwabenverlag Aktiengesellschaft, Aalen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Diepschlag im Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Diepschlag an dieser Stelle für die mir gegebenen Anregungen und die mir während der Durchführung der Untersuchungen zuteil gewordene Unterstützung den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Die Problemstellung der Arbeit:
Untersuchungen über das chemische Verhalten des Phosphors im Eisen 7

II. Theoretischer Teil:
A. Besprechung des im Schrifttum vorliegenden Materials 9
B. Ueberblick über die Arbeiten von Heitmann und Schmidt 20
C. Das binäre System Eisen-Phosphor 24
D. Theoretische Ueberlegungen 31

III. Experimenteller Teil:
A. Allgemeines 34
B. Der Gang der Untersuchungen 35
C. Herstellung und metallographische Untersuchung der Versuchsmaterialien 40
D. Analytische Verfahren 46
E. Löslichkeitsversuche mit Säuren und Metallsalzen 48
a) Löslichkeitsversuche mit organischen und anorganischen Säuren 49
b) Löslichkeitsversuche mit Quecksilberchlorid . 56
c) Lösungsversuche mit Kupferchlorid und Kupferammoniumchlorid 67
d) Zinn-, Blei-, Nickel-, Kobalt- und Thalliumsalze, Zusammenfassung 74
F. Versuche zur Ueberführung des Eisens in lösliche Verbindungen durch direkte Oxydation mittels Chlor, Brom und Jod 78
G. Untersuchungen über das Verhalten der verschiedenen Formen des Phosphors beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure 84

IV. Zusammenfassung 91

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545807_0093

I. Die Problemstellung der Arbeit.

Untersuchungen über das chemische Verhalten des Phosphors im Eisen.

Für bestimmte Verwendungszwecke, insbesondere zur Mutternfabrikation, werden Eisensorten verwandt, die einen Phosphorgehalt von 0,25—0,5% besitzen, während er sich bei den gewöhnlichen Eisensorten in den Grenzen zwischen 0,01 und 0,1% bewegt (Grenze für Flusseisen 0,1%, Kesselblech 0,05%[1]), Stahl, insbesondere Werkzeugstahl noch geringer). Der Kohlenstoffgehalt dieser unter dem Namen Preßmuttereisen oder Warmpreßeisen bekannten Eisensorten ist nur gering. Der hohe Phosphorgehalt und der geringe Kohlenstoffgehalt sind die Ursache von besonderen Eigenschaften, die das Preßmuttereisen vor den anderen technischen Eisensorten auszeichnen und seine Verwendung zur Mutternfabrikation geeignet erscheinen lassen. Diese Eigenschaften sind gute Warmbildsamkeit, damit das Material beim Pressen die Matrize vollkommen ausfüllt, eine genügende Zähigkeit, damit beim Ausstanzen des für das Gewinde bestimmten Loches keine Risse auftreten, genügend hohe Schnittfestigkeit und die Fähigkeit, ein glattes scharfes Gewinde zu liefern; auf der anderen Seite muß das Material jedoch auch eine gewisse Sprödigkeit besitzen, damit festgefressene Muttern durch Sprengen mit einem Meißel ohne Beschädigung des Schraubenbolzens entfernt werden können.

Es hatte sich nun herausgestellt, daß verschiedene Preßmuttereisensorten bei gleicher chemischer Zusammensetzung anormale Eigenschaften zeigten, die die Möglichkeit ihrer weiteren Verwendung ungünstig beeinflußten. Bei dem Versuche einer Erklärung dieser Erscheinung trat die Vermutung nahe, daß, da der Phosphor als Hauptlegierungsmittel im Muttern-

[1]) Nach Osann, Lehrbuch der Eisenhüttenkunde 1926 II. Bd. S. 785.

eisen anzusehen ist, das Verhalten des Phosphors die Ursache dieser anormalen Eigenschaften sei.

Man vermutete als Ursache der Anormalität ein verschiedenes Verhältnis des in gelöster Form vorhandenen Phosphors zu dem in Form von Eisenphosphid gebundenen Phosphor und versuchte ein analytisches Verfahren auszuarbeiten, welches eine Bestimmung des freien und gebundenen Phosphors nebeneinander ermöglicht. Ein von Heitmann[2]) ausgearbeitetes Verfahren, welches auf der Bestimmung des Phosphids durch die sog. Rückstandsanalyse beruht, wurde später am gleichen Institut von R. Schmidt[3]) in anderer Richtung ausgebaut. Die beiden Verfahren sind jedoch nur als Annäherungs-Verfahren zu betrachten. Die leitenden Gedankengänge und die Ergebnisse der Untersuchungen sind in einem späteren Abschnitt niedergelegt. (Siehe Abschnitt II B.)

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist nun, die Verfahren von Heitmann und Schmidt nachzuprüfen, weitere Verfahren auszuarbeiten und diese so zu gestalten, daß sie gegebenenfalls allen Ansprüchen auf Genauigkeit gerecht werden.

Für die Durchführung der Untersuchungen ist zunächst ein Ueberblick über die bisher geleisteten Arbeiten notwendig, insbesondere soweit diese Arbeiten Bestimmungsmethoden oder Trennungsmethoden von Phosphor in verschiedener Art der Bindung betreffen. Daran anschließend muß eine genaue Betrachtung des binären Systems Eisen-Phosphor erfolgen, da es als wesentlichste Grundlage der ganzen Untersuchungen zu betrachten ist.

---

[2]) Karl Heitmann, Ueber das Verhalten und den Einfluß des Phosphors bei höheren Gehalten im Flußeisen unter besonderer Berücksichtigung von Preßmuttereisen. Dissertation Breslau 1925.

[3]) R. Schmidt, Prüfung der Brauchbarkeit eines analytischen Verfahrens zur Bestimmung des Phosphorgehaltes in Eisen. Dipl. Arb. 1927 Eisenh. Inst. T. H. Breslau.

II. Theoretischer Teil.

A. Besprechung des im Schrifttum vorliegenden Materials.

Es ist eine schon seit langem beobachtete Tatsache, daß der Phosphor auf die Struktur, wie auch auf die Eigenschaften des Eisens einen sehr starken Einfluß ausübt. Am größten ist der Einfluß auf die Kaltbildsamkeit, indem schon ein Phosphorgehalt von wenigen Zehntel Prozent besonders bei kohlenstoffreichen Eisensorten die Erscheinung des Kaltbruchs hervorruft. Infolgedessen hat man den Phosphor lange als schädliches Element betrachtet und erst später wies unter anderen S t e a d darauf hin, daß dem Phosphor neben diesen schädlichen auch gute Eigenschaften zukommen, die die Darstellung phosphorreicherer Eisensorten zu bestimmten Verwendungszwecken rechtfertigen.

Dabei war schon frühzeitig die Beobachtung gemacht worden, daß ein- und derselbe Phosphorgehalt unter Umständen mit gänzlich verschiedenen Eigenschaften des Materials verbunden ist, und auch die Art der Entstehung dieses Phosphorgehaltes mit den Eigenschaften zusammenhängt. So führt, allerdings bedeutend später, z. B. O b e r h o f f e r an, daß ein nach völliger Entphosphorung der flüssigen Schmelze durch Ferrophosphorzusatz erzeugter Phosphorgehalt von ungleich schlechterer Einwirkung auf die Qualität des Erzeugnisses ist, als ein ohne künstlichen Zusatz durch Abbrechen der Charge erzeugter Phosphorgehalt[4]). Es kam die Vermutung nahe, daß der ungleiche Einfluß des Phosphors auf die verschiedene Bindungsart zurückzuführen sei und es wurden daher außer allgemeinen Untersuchungen über das Verhalten des Phosphors in Eisen und seinen Einfluß auf dessen Struktur und Eigen-

[4]) O b e r h o f f e r, Das schmiedbare Eisen 1920.

schaften spezielle Untersuchungen angestellt, um die hier vorliegenden Verhältnisse aufzuklären.

Wie oben ausgeführt, neigen phosphorhaltige Eisensorten zum Kaltbruch, der meistens um so entschiedener hervortritt, je größer der Phosphorgehalt ist. Die kaltbrüchigen Eisensorten erscheinen im Bruch grobkristallinisch, blättrig und stark glänzend. Die geringere Festigkeit wird der kristallinischen Textur zugeschrieben. Prof. Rich. Ackermann[5]) folgert infolgedessen, daß der Phosphor die Kristallisation des Eisens begünstigt und zwar um so mehr, je größer der Phosphorgehalt ist und je mehr das Eisen infolge seiner Vorbehandlung und anderer Bestandteile geeignet ist, die kristallinische Textur anzunehmen. Bei Stahl, der durch seinen großen Kohlenstoffgehalt zur Kristallisation geneigt ist, genügt schon ein geringer Phosphorgehalt, Kaltbruch herbeizuführen. Flußstahl, sowie Flußeisen werden infolge des flüssigen Zustandes, bei dem sie entstehen, namentlich bei langsamer Abkühlung zur Kristallisation geneigt und deshalb für den die Kristallisation befördernden Einfluß des Phosphors umso empfindlicher.

Ueber das chemische Verhalten des Phosphors sagt Ackermann nichts. Als einer der ersten beschäftigte sich Leopold Schneider[6]) mit der Frage, in welcher Bindungsart der Phosphor im Eisen vorliegt, und inwieweit Unterschiede in der chemischen Bindung des Phosphors die mechanischen Eigenschaften des Eisens beeinflussen. Schon früher waren verschiedene Verbindungen des Phosphors mit Eisen bekannt, die durch Einwirkung von Phosphordampf auf glühendes Eisen oder durch Reduktion von Ferrophosphat dargestellt worden waren. Schrötter[7]) und Hooslef[8]) gelang es, ein unmagnetisches Phosphoreisen von der Zusammensetzung Fe_2P zu isolieren. Nach Hooslef verliert dieses unmagnetische Phosphoreisen beim Schmelzen unter Borax Phosphor, um in ein magnetisches Phosphoreisen Fe_3P überzugehen. Durch Glühen von Ferrophosphat mit Holzkohle erhielt Berzelius[9]) ebenfalls ein

[5]) Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1897 S. 227.

[6]) Leopold Schneider, Die chemische Bindung des Phosphors im Roheisen. Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1886 S. 735.

[7]) Schrötter, Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1849 S. 246.

[8]) Journal für praktische Chemie LXX S. 149.

[9]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie III. Bd. S. 449.

Phosphid von der Zusammensetzung Fe_2P. Percy[10]) warf Phosphorstücke auf rotglühendes Eisen und isolierte das entstehende Phosphoreisen durch achttägige Einwirkung einer Kupferchloridlösung und Entfernung des ausgeschiedenen Kupfers durch Salpetersäure. Der kristallinische Rückstand enthielt 85 % Eisen und entsprach infolgedessen der Zusammensetzung Fe_3P.

Um über die Frage der Bindungsverhältnisse des Phosphors im Eisen unterrichtet zu sein, versuchte Leopold Schneider die Phosphorverbindung aus mehreren Roheisensorten zu isolieren und chemisch zu untersuchen. Er behandelte Eisen mit 2,5 % Phosphor so lange mit einer Kupferchloridlösung, bis das anfänglich ausgeschiedene Kupfer wieder aufgelöst wurde, kochte den Rückstand eine Stunde lang in derselben Lösung, um schließlich der Reihe nach mit Wasser, kochender Aetzkalilösung, Alkohol und Aether zu waschen und im Wasserstoffstrom zu erhitzen. Der metallisch aussehende, stark magnetische pulverige Rückstand war in verdünnten Säuren fast gar nicht, in Salpetersäure und Königswasser dagegen rasch löslich und entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel Fe_3P. Bei weißem und grauem Roheisen erhielt Schneider den gleichen Rückstand, bei manganhaltigem, weißspiegelndem Roheisen einen unmagnetischen, manganhaltigen Rückstand, dessen Phosphorgehalt rasch mit dem Mangangehalt stieg und zwar entsprechend der Formel Mn_3P_2, das dem Eisenphosphid Fe_3P beigemengt war. Schneider nimmt an, daß auch im Stahl und im Stabeisen der Phosphor in Form von Fe_3P vorhanden ist, wenn auch bei dem geringen Gehalte dieser Eisensorten an Phosphor eine direkte Abscheidung dieses Phosphids nicht gelang. Der höhere Mangangehalt des Rückstandes bei manganhaltigem Eisen und Ferromangan spricht dafür, daß Phosphor eine höhere Affinität zum Mangan als zum Eisen besitzt, und ist die Erklärung dafür, daß die durch den Phosphorgehalt bedingten nachteiligen Eigenschaften des Stahles durch entsprechende Zugabe von Mangan verringert werden können.

Zu gleicher Zeit wie Schneider beschäftigte sich Cheever[11]) mit der Frage, in welcher Bindungsart der Phosphor im Eisen

[10]) Percy, Eisenhüttenkunde II. Bd. 1. Abt.

[11]) Vortrag im American Inst. of Mining Engeneers. Okt. 1886; Stahl und Eisen 1887 I. S. 180.

vorliegt. Auf Grund seiner Untersuchungen kam er zu dem Schluß, daß der Phosphor in zwei Formen vorliegt, als Phosphid in direkter chemischer Bindung und als Phosphat in Form von dem Eisen beigemengter Schlacke. Dieses Vorkommen des Phosphors als Phosphid und Phosphat ist nach seiner Ansicht die Ursache der ziemlich beträchtlichen Unterschiede in den Angaben verschiedener Autoren über das Verhältnis zwischen Phosphorgehalt und den Eigenschaften der untersuchten Eisensorten. Nur wenn Phosphor als solcher mit dem Eisen in Verbindung tritt, also Phosphide bildet, bewirkt er Kaltbruch, wogegen der oxydierte Phosphor als Phosphat oder Phosphit in der dem Eisen mechanisch beigemengten Schlacke enthalten ist und somit weder einen chemischen Einfluß ausüben, noch die Kristallisation befördern kann. Das Analysenverfahren Cheevers bestand darin, daß er die in Pulverform vorliegende Eisenprobe mit einer Kupferammoniumchloridlösung bis zur vollständigen Lösung des Eisens behandelte und den abfiltrierten und ausgewaschenen Rückstand bei 50° mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat digerierte, wobei Eisenphosphat in Lösung ging, während das Eisenphosphid unangegriffen zurückblieb. Das im Rückstand verbleibende Eisenphosphid konnte noch einmal getrennt werden, indem bei der Digestion mit 1%iger Salzsäure ein Teil in Lösung ging und ein anderer Teil als Rückstand verblieb.

Leopold Schneider[12]) unterzog das Analysenverfahren Cheevers einer Kritik und versuchte nachzuweisen, daß seine Erklärung nicht zulässig sei. Nach seiner Ansicht ist der unschädliche Phosphorgehalt mancher Eisensorten so hoch, daß das Vorkommen dieses Phosphors in Form von Schlacke mit einem Maximalgehalt von 1—2% Phosphor einem unmöglichen Gehalt des Eisens an Schlacke entspräche. Ferner wird nach Schneider Eisenphosphid von einer Lösung von Kupferammoniumchlorid in der Kälte, wenn auch wenig, so doch schon merklich angegriffen, und zwar um so leichter, je feiner verteilt das Eisenphosphid im Eisen ist. Wenn die verwendete Lösung neutral ist, so geht jedoch dabei keine Spur Phosphorsäure in Lösung, sondern die durch Oxydation des Phosphids entstandene

[12]) L. Schneider, Zu dem Einfluß der Phosphorverbindungen auf Eisen. Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1887 Nr. 31 S. 361.

Phosphorsäure bleibt, mit dem Eisen wasserhaltige Salze bildend, im Rückstand, aus dem sie durch schwach angesäuertes Wasser herausgelöst werden kann. Daraus erklärt sich die Beobachtung von Cheever, daß aus dem Rückstand ein Teil des seiner Meinung nach als Phosphid vorliegenden Phosphors durch 1%ige Salzsäure herausgelöst wird.

Trotz des Einspruchs von Schneider gegen das angewandte Analysenverfahren hielt Cheever[13]) seine Vermutung aufrecht, daß der ungleiche Einfluß eines bestimmten Phosphorgehaltes in verschiedenen Eisensorten auf die verschiedene Bindung des Phosphors als Phosphid und als Phosphat zurückzuführen ist. Als Stütze für seine Theorie führt er die Feststellung an, daß der Gehalt an Phosphaten mit der Gewinnung der betr. Eisensorte zusammenhängt, also zwischen den Eigenschaften und dem Herstellungsgang gewisse Zusammenhänge bestehen. Bei der Roheisenerzeugung herrscht die reduzierende Wirkung der Gase und der Kohle vor. Somit ist für die Bildung der Phosphate wenig Raum gelassen. Bei den Frischprozessen, im Frischherd wie im Puddelofen ist die oxydierende Wirkung vorherrschend und infolgedessen das erhaltene Produkt mehr oder weniger mit Frischschlacke vermengt und Phosphate enthaltend. Nur beim Windfrischprozeß, namentlich beim Bessemern mit saurem Futter kann das Material vermöge seines flüssigen Zustandes wenig beigemengte Schlacke enthalten und in dieser das Phosphat bei der Gegenwart der vielen Kieselsäure nicht bestehen, so daß der Phosphor sich nahezu gänzlich als Phosphid vorfindet und seinen nachteiligen Einfluß ausübt, der um so größer ist, je mehr Kohlenstoff im Eisen enthalten ist, je flüssiger dasselbe gewesen war und je mehr Kieselsäure die Schlacke enthält.

Cheever hatte bei diesen Untersuchungen sein analytisches Verfahren abgeändert. Er erhitzte das zur Untersuchung gelangende Eisen in einem Chlorstrom, der durch Ueberleiten über glühende Kohle und Durchleiten durch konzentrierte Schwefelsäure von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit worden war. Zum Vergleich stellte er Lösungsversuche mit verschiedenen Agentien an, und zwar mit Kupfersulfat, Eisenchlorid, Brom, verdünnter Salzsäure und Kupferammoniumchlorid. Aus seinen

[13]) Vortrag im American Inst. of Mining Engeneers Juli 1887; Stahl und Eisen 1888 I 182; s. a. Iron 25. III. 87 S. 252.

Versuchsergebnissen geht hervor, daß bei Behandlung mit Eisenchlorid und Kupferammoniumchlorid der Rückstand weniger Phosphor enthält, als bei der Behandlung mit Kupfersulfat, Brom und Salzsäure, was Cheever der oxydierenden Wirkung der erstgenannten Reagentien zuschreibt. Bei Roh- und Stabeisen fand Cheever, daß bei der Behandlung mit den oben angegebenen Lösungsmitteln zwischen dem im Rückstand befindlichen Phosphor und dem in Lösung gegangenen Phosphor ein umgekehrtes Verhältnis bestand, wie beim Behandeln im Chlorstrom. Lediglich bei Stahl enthielt der Rückstand beim Behandeln mit Lösungsmitteln ebensoviel Phosphor, als beim Behandeln im Chlorstrom. Cheever schließt daraus, daß dieser Phosphor im Stahl als Phosphorsäure enthalten ist, die so gebunden ist, daß sie durch lösende Agentien nicht in Lösung gebracht werden kann.

Als Ergebnis seiner Untersuchungen kam Cheever zu dem Schluß, daß der Phosphor in Eisen in drei verschiedenen Formen vorkommt, und zwar

1. als Phosphorsäure in Verbindung mit einer oder mehreren Basen, wobei die Unterschiede im Verhalten der Phosphate in Stahl und Stabeisen auf die unterschiedlichen Bedingungen der Entstehung und die Art der Bindung zurückzuführen sind;
2. als Eisenphosphid Fe_3P in Form einer bestimmten Verbindung und
3. als Eisenphosphid Fe_3P in fester Lösung.

Der als Phosphorsäure gebundene Phosphor geht mit der oben geschilderten Einschränkung bei Stahl beim Behandeln mit den angegebenen lösenden Agentien in Lösung, während er beim Behandeln im Chlorstrom im Rückstand verbleibt; der als Phosphid gebundene Phosphor verhält sich umgekehrt, wobei lediglich Eisenchlorid und Kupferammoniumchlorid infolge ihrer oxydierenden Wirkung eine gewisse Ausnahme machen.

Im Anschluß an die eben geschilderten Veröffentlichungen suchte J ü p t n e r[14]) eine Lösung der Frage herbeizuführen, in welchen Bindungsarten der Phosphor im Eisen enthalten ist,

[14]) Hanns Frhr. v. Jüptner. Ueber die verschiedenen Arten des Vorkommens von Phosphor in Eisen und Stahl. Mitt. aus dem Labor. der österr.-alpinen Montangesellschaft in Neuberg. Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1894. 208.

und welcher von ihnen die Erscheinung des Kaltbruchs zuzuschreiben ist. Er ging von der bekannten Tatsache aus, daß phosphorhaltiges Eisen, insbes. die phosphorreichen Roheisensorten beim Auflösen in verdünnten Säuren neben Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und anderen Gasen auch Phosphorwasserstoff entwickeln. Er untersuchte die entwickelten Gase näher, indem er sie durch zwei mit eingestellter Silberlösung gefüllte Peligotsche Röhren leitete. Bei Anwesenheit von H_2S und PH_3 bildet sich Schwefelsilber und metallisches Silber:

$$H_2S + 2\ AgNO_3 = Ag_2S + HNO_3$$

$$PH_3 + 8\ AgNO_3 + 4\ H_2O = 8\ Ag + 8\ HNO_3 + H_3PO_4,$$

welch letzteres nach dem Abfiltrieren über Glaswolle und Auflösen in verdünnter Salpetersäure durch Titration mit Rhodanammonium bestimmt werden kann. Da 8 Atome Silber einem Atom Phosphor in Form von Phosphorwasserstoff entsprechen, ist es durch Bestimmen des Silberniederschlags möglich, die Menge Phosphor zu bestimmen, die beim Auflösen des Eisens in Form von Phosphorwasserstoff entweicht. Da jedoch Arsenwasserstoff ähnlich wie Phosphorwasserstoff auf Silbernitratlösung einwirkt, muß die betr. Eisenprobe vorher auf Arsen geprüft werden.

Jüptner kam auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß ein je nach den Umständen schwankender Teil des Gesamtphosphorgehaltes von Eisen und Stahl als Eisenphosphid bezw. Manganphosphid (Fe_3P bezw. Mn_3P_2) in Form von Kristallkörnchen ausgeschieden ist, während der Rest des Phosphors über die Grundmasse verteilt ist. Beim Behandeln mit verdünnten Säuren entweicht der über die Grundmasse verteilte Phosphor als Phosphorwasserstoff, während die von der Grundmasse umgebenen Phosphidkörnchen ungelöst zurückbleiben und durch Rückstandsanalyse erfaßt werden können. Die Phosphidkristallkörnchen sind auf die mechanischen Eigenschaften des Materials ganz oder wenigstens fast ganz ohne Einfluß, während der auf die Grundmasse verteilte Phosphor durch seinen Einfluß auf das Kristallisationsvermögen die mechanischen Eigenschaften sehr stark beeinflußt, d. h. die Erscheinung des Kaltbruches hervorruft. Die bereits früher bekannte Tatsache, daß Mangan der schädlichen Wirkung des Phosphors entgegenwirkt, wird von Jüptner damit begründet, daß Mangan durch den fast doppelt so großen Gehalt seines

Phosphids an Phosphor dessen Abscheidung in Form von Phosphidkristallkörnchen begünstigt und dadurch die Menge des in der Grundmasse enthaltenen Phosphors verringert.

In späteren Veröffentlichungen[15]) teilt Jüptner weitere Versuchsergebnisse mit, wonach mit dem Kaltbruch jener Anteil an Phosphor wächst, welcher bei Behandlung des Materials mit verdünnten Säuren als Phosphorwasserstoff entweicht. Er bezeichnete diesen Phosphor als schädlichen oder Härtungsphosphor, den in verdünnten Säuren unlöslichen Phosphor jedoch als Phosphidphosphor. Die Menge der abgeschiedenen Phosphide ist nach dem Glühen größer, nach dem Härten jedoch kleiner, als bei demselben Material in naturhartem Zustande, wobei die Umwandlung der beiden Formen des Phosphors in derselben Weise erfolgt, wie die Umwandlung der entsprechenden C-Formen, wenn auch nicht soweit reichend und weit langsamer.

J. E. Stead[16]) beschäftigte sich in den Jahren 1895—1900 mit umfangreichen Untersuchungen über das Verhalten des Phosphors im Eisen, deren Ergebnisse im Jahre 1900 einer Versammlung des „Iron and Steel Institute" vorlagen.

Er beobachtete, daß beim Auflösen des Eisens in einer Kupferchloridlösung nach dem Verfahren von Schneider nicht immer das selbständig ausgebildete Phosphid Fe_3P zurückbleibt, sondern ein phosphorhaltiger schwarzer Rückstand wechselnder Zusammensetzung. Er versuchte daher einen anderen Weg einzuschlagen, um den im Eisen gelösten Phosphor von dem Phosphidphosphor zu trennen. Versuche mit verdünnter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, wobei durch Wasserkühlung die Temperatur unter 20° gehalten wurde, ergaben, daß stets ein kleiner Teil, und zwar bis zu 10% des freien Phosphids in Lösung ging.

Stead versuchte nunmehr auf metallographischem Wege zum Ziele zu gelangen. Die mikroskopische Untersuchung von Eisenproben mit 2% Phosphor ließ zwei Gefügeelemente erkennen, und zwar einen körnig-kristallinen Bestandteil und einen harten Bestandteil, der ähnlich wie Eisenkarbid die Kristallkörner umgab. Eisenproben mit 1—1,4% Phosphor waren von diesem

[15]) Hanns Frhr. von Jüptner, Der Einfluß des Phosphors auf Kaltbruch. Iron and Steel Institute. Vers. vom 12. 5. 1897; St. u. E. 1897 II 524.
[16]) Stahl und Eisen 1901 I 6: Eisen und Phosphor.

harten Bestandteil frei. Auf Grund verschiedener Beobachtungen schloß Stead, daß in kohlenstoffarmen Eisensorten bei langsamer Abkühlung ein Phosphorgehalt bis 1,63%, bei rascher Abkühlung bis 1,75% in Eisen gelöst bleiben kann, während sich bei höheren Phosphorgehalten ein Ueberschuß als freies Phosphid Fe_3P in Form einer Umhüllung der Kristallkörner oder in einer unregelmäßig dazwischen verteilten eutektischen Grundmasse absondert. Der gelöst verbliebene Phosphor soll dabei ebenfalls als Phosphid Fe_3P gelöst sein, so daß das etwa gefundene freie Phosphid einfach aus der Lösung ausgeschieden und nicht neugebildet zu sein braucht.

Durch Glühversuche stellte Stead fest, daß bei Eisensorten von 1,7—1,9% P anhaltendes Glühen die Abscheidung des Eisenphosphids Fe_3P begünstigt. Den gleichen Einfluß übt ein höherer Kohlenstoffgehalt aus.

Beim Auflösen von phosphorhaltigem Eisen in Salzsäure entwich wie bei Osmond und Werths[17]) und Jüptners Versuchen ein Teil des Phosphors als Phosphorwasserstoff, während ein anderer Teil im Rückstand verblieb. Das Verhältnis zwischen entweichendem und im Rückstand verbleibendem Phosphor war jedoch nicht nur vom Gesamtphosphorgehalt und eventuellen Kohlenstoffgehalt abhängig, sondern auch von dem Verdünnungsgrad und der Temperatur der angewandten Säure. Dieser Beobachtung legte Stead den Schluß nahe, daß es nicht möglich ist, auf diese Weise die Phosphorformen zu bestimmen.

Während bei Stead mit steigendem Phosphorgehalt in den Grenzen von 0,05% P bis 1,65% P die Menge des verflüchtigten Phosphors stetig abnimmt, kommen Oberhoffer und Knipping[18]) zu anderen Ergebnissen. Stead bestimmte den verflüchtigten Phosphor, indem er den im Rückstand verbleibenden Phosphor von dem vorher ermittelten Gesamtphosphorgehalt in Abzug brachte. Oberhoffer und Knipping gingen exakter vor. Sie ermittelten die Menge des verflüchtigten Phosphors, indem sie die übergehenden Gase durch zwei Vorlagen mit einer Lösung von Natriumhypochlorid und Bromwasser bezw. Natriumhypochlorid und Wasser sandten, wobei

[17]) Theorie cellulaire, Memoires de l'artillerie de la marine 1887 S. 273.

[18]) Oberhoffer und Knipping. Untersuchungen über die Baumannsche Schwefelprobe und Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens von Phosphor im Eisen. Diss. 1921.

in die zweite Vorlage während der Zersetzung langsam einige ccm konzentrierter Salzsäure eingeführt wurden. Der in den Vorlagen in Form von Phosphat vorliegende Phosphor mußte mit dem im Zersetzungskolben zurückbleibenden Phosphor die Gesamtmenge des angewandten Phosphors ergeben. Die von Oberhoffer und Knipping erhaltenen Werte liegen für verschiedene Phosphorgehalte in den oben angegebenen Grenzen so unregelmäßig, daß eine mehrfach auf- und absteigende Kurve entsteht, die keinen Schluß auf das Verhalten der verschiedenen Formen des Phosphors beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure erlaubt.

Campbell und Babcock[19]) versuchten eine Trennung der verschiedenen Formen des Phosphors auf anderem Wege herbeizuführen, indem sie die lösende Wirkung von $HgCl_2$ zu Untersuchungen über den Einfluß der Erhitzung und des Kohlenstoffgehaltes auf die Löslichkeit des Phosphors in Stahlsorten benutzten. Sie brachten Stahl mit $HgCl_2$ in Lösung und bestimmten nach Abfiltrieren der Lösung den in das Filtrat gegangenen Phosphor, den im verbleibenden Rückstand durch 4%ige Salzsäure ausziehbaren Phosphor und den nach dem Behandeln mit 4%iger Salzsäure weiterhin unlösbar zurückbleibenden Phosphor. Aus den Untersuchungen ergab sich, daß bei geringem Kohlenstoffgehalt (0,1 % C) Härten und Anlassen des Stahls keinen Einfluß auf die Verteilung des Phosphors im Filtrat, der salzsauren Lösung und dem nach Behandeln mit Salzsäure verbleibendem Rückstand ausübt, während bei größerem Kohlenstoffgehalt (0,37% und 0,73%) durch die Härtung die Menge des im Filtrat und dem salzsauren Auszug befindlichen Phosphors vermindert wird, durch Anlassen jedoch wieder vermehrt wird.

Carnot und Gautal[20]) brachten Phosphorschmelzen des Eisens mit dem Doppelsalz $CuCl_2$-KCl in Lösung. Sie stellten fest, daß bei langsam erkaltetem Eisen als Rückstand ein Eisenphosphid von der Zusammensetzung Fe_3P verblieb, das den gesamten Phosphor der angewandten Probe enthielt. Die Anwesenheit von einigen Prozent Mangan ändert nach ihrer

[19]) Journal of the americ. chemical society Bd. 19; Am. Chem. J. 18 (1896) S. 719; C. B. 1897, I. 18.

[20]) Constitution chimique des aciers; influence de la trempe sur l'état de combinaison des élémentes autres que le carbone. Comptes rendus 1900 II 92.

Ansicht an dieser Erscheinung nichts, indem sich der Phosphor nur mit dem Eisen verbindet. Aus der Tatsache, daß Versuche mit gehärtetem Eisen mit 1,48 % Mangan dasselbe Resultat ergaben, schließen Carnot und Gautal, daß durch das Härten die Art der Bindung des Phosphors nicht beeinflußt wird. Diese Beobachtung steht in Uebereinstimmung mit den Angaben von Campbell und Babcock; die erste Beobachtung, daß ein Zusatz von Mangan auf die Art der Bindung des Phosphors keinen Einfluß ausübt, steht jedoch im Widerspruch mit den Angaben von Schneider und von Jüptner, die beide übereinstimmend feststellten, daß das Mangan eine größere Affinität zu Phosphor als Eisen besitzt, und sich infolgedessen bei Zusatz von Mangan zu Eisenschmelzen in erster Linie Manganphosphid bildet.

Kurz zusammengefaßt, ergibt sich aus der vorstehenden Uebersicht über die im Schrifttum enthaltenen Angaben etwa folgendes:

Der größte Teil der Forscher steht übereinstimmend auf dem Standpunkt, daß es nicht der in Form einer bestimmten Verbindung Fe_3P vorliegende Phosphor ist, der die mechanischen Eigenschaften des Eisens durch Hervorrufung der Erscheinung des Kaltbruches beeinflußt, sondern der über die Grundmasse verteilte Phosphor. Während Schneider, Jüptner und Oberhoffer und Knipping über die Art der Verteilung über die Grundmasse nichts bestimmtes sagen, spricht Stead die bestimmte Vermutung aus, daß es sich um eine feste Lösung von Fe_3P in Eisen handele. Zwischen den einzelnen Verfahren bestehen wesentliche Unterschiede. Schneider löst das Eisen in einer Kupferchloridlösung und ermittelt das in der angewandten Probe befindliche Phosphid durch Bestimmung des im Lösungsrückstand verbleibenden Phosphors. Aehnlich ist das Verfahren von Campbell und Babcock, die als Lösungsmittel eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid anwenden, sowie das Verfahren von Carnot und Gautal, die das phosphorhaltige Eisen mit dem Doppelsalz $CuCl_2$-KCl in Lösung bringen. Grundsätzlich verschieden von diesen einfachen Verfahren, das freie Phosphid durch Rückstandsanalyse zu erfassen, sind die Verfahren von Jüptner, Stead und Oberhoffer und Knipping. Diese Forscher versuchen, den in gelöster Form vorliegenden Phosphor unter gewissen Bedingungen zu verflüchtigen und den entweichenden Phosphorwasserstoff aufzufangen und zu bestimmen. Der sich bei der

Behandlung mit Säuren in Form von Phosphorwasserstoff verflüchtigende Phosphor ist der über die Grundmasse verteilte Phosphor, dem die Erscheinung des Kaltbruchs zuzuschreiben ist. In Lösung bezw. im Rückstand bleibt der Phosphor, der in der angewandten Probe als freies Phosphid vorliegt. Ueber die Genauigkeit der einzelnen Verfahren werden widersprechende Angaben gemacht. Während Jüptner von der Voraussetzung ausgeht, daß der in fester Lösung in Eisen vorliegende Phosphor bei der Behandlung mit verdünnten Säuren quantitativ verflüchtigt wird, stellt Stead fest, daß das Verhältnis zwischen entweichendem und im Rückstand verbleibendem Phosphor neben anderen Faktoren auch von dem Verdünnungsgrad und der Temperatur der angewandten Säure abhängig ist. Eine grundsätzlich andere Auffassung vertritt Cheever. Er betrachtet als die Ursache des verschiedenen Verhaltens bestimmter Eisensorten das Vorkommen des Phosphor in Form von Phosphid und Phosphat. Phosphid bewirkt Kaltbruch, während das Phosphat in Form der im Eisen beigemengten Schlacke ohne Einfluß ist. Durch Kupfersulfat, Kupferammoniumchlorid, Eisenchlorid, Brom und verdünnter Salzsäure wird das Phosphat in Lösung gebracht und kann das Phosphid durch Rückstandsanalyse bestimmt werden, während bei der Behandlung im Chlorstrom das Phosphid zersetzt wird, während das Phosphat im Rückstand verbleibt. Infolge der oxydierenden Wirkung des Eisenchlorid und Kupferammoniumchlorid bringen diese beiden Reagentien auch Fe_3P in Lösung, so daß sich im Interesse der Genauigkeit des Verfahrens ihre Anwendung verbietet.

Wie aus dem eben angeführten ersichtlich, bestehen sowohl über die Grundlagen als auch über die speziellen Methoden und ihre Anwendbarkeit im Schrifttum eine Reihe sich widersprechender Angaben, und es wird daher Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein müssen, in diese Widersprüche nach Möglichkeit Klärung hineinzubringen.

B. Ueberblick
über die Arbeiten von Heitmann und Schmidt.

Die von Heitmann vorgenommenen Untersuchungen gingen von der Tatsache aus, daß einzelne bei der Dortmunder Union vorliegende Preßmuttereisensorten bei gleicher chemischen Zu-

sammensetzung in ihren Eigenschaften so wesentlich von anderen Materialien abwichen, daß sie für die Mutternfabrikation nicht oder nur sehr schlecht geeignet waren. Da auch er dem Phosphor als Hauptlegierungselement im Mutterneisen den größten Einfluß auf die Eigenschaften des Warmpreßeisens zuschrieb, versuchte er zu einer Erklärung dieser Erscheinung zu kommen, indem er das Verhalten des Phosphors von der Herstellung des Eisens im Martinofen bezw. Konverter bis zur fertigen Mutter genau beobachtete. Seine Untersuchungen erstreckten sich zunächst auf die Beobachtung des Schmelzverlaufes von Preßmuttereisenschmelzen und dann auf die chemische Untersuchung der daraus resultierenden Materialien, insbesondere durch Prüfung auf Seigerungen und Prüfung auf die Art der Phosphorbindung, ob dieser in gelöster oder verschlackter Form vorliegt. Nach diesen Untersuchungen suchte er den Einfluß der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften des Warmpreßeisens festzustellen, indem er die Materialien auf verschiedene Temperaturen erhitzte, eine wechselnde Abkühlungsgeschwindigkeit wählte und dann sowohl das Gefüge, wie auch die Bearbeitbarkeit mit schneidenden Werkzeugen einer Untersuchung unterzog.

Für die vorliegende Arbeit interessieren hauptsächlich die Untersuchungsmethoden, die dazu führen sollen, den Phosphor in seiner verschiedenartigen Bindung im Eisen zu bestimmen. Heitmann unterzog zunächst die Verfahren von Stead und Oberhoffer einer Nachprüfung, die versuchten, den in bestimmter Form vorliegenden Phosphor durch Behandeln mit Salzsäure zu verflüchtigen. Das Verfahren blieb dasselbe, nur daß er als Absorptionsmittel für den gasförmig entweichenden Phosphorwasserstoff ein Gemisch von Kalilauge und Bromwasser nahm, anstelle des von Oberhoffer angewandten Gemisches von Natriumhypochloridlösung und Bromwasser. Aus den Versuchen ergab sich, daß bei gleicher Säurekonzentration die verflüchtigte Phosphormenge mit wachsendem Phosphorgehalt des Eisens stetig abnimmt. Bei Anwendung von konzentrierter Säure wird in Uebereinstimmung mit den Angaben von Stead mehr Phosphor verflüchtigt, als mit verdünnter Säure, während eine verschiedene Wärmebehandlung desselben Materials an dem Verhältnis von entweichendem Phosphor zu Phosphor in der salzsauren Lösung nichts ändert. Heitmann betrachtet dieses Verhältnis als eine Konzentrationsfrage von Wasserstoff zu Phosphor nur beim

Vorliegen von reinen Eisen-Phosphorlegierungen. Beim Hinzutreten von Kohlenstoff soll sich das Verhältnis von vergastem Phosphor zu Phosphor in der salzsauren Lösung noch mehr verringern. Er erachtet es daher nicht möglich, auf diesem Wege die Bestimmung der verschiedenen Formen des Phosphors durchzuführen, indem die Methode neben den Aetzbildern höchstens das Maß der Seigerung in einem Material angibt. Es wurde nunmehr ein weiterer Weg versucht, und zwar den der Bestimmung des gebundenen Phosphors durch die sogenannte Rückstandsanalyse, wobei als Lösungsmittel das Oberhoffersche Reagenz und eine Kupferammoniumchloridlösung in Anwendung kamen. Bei Anwendung des Oberhofferschen Reagenz in der von Oberhoffer angegebenen Zusammensetzung ergab es sich, daß der Lösungsvorgang an den phosphorreicheren Stellen nicht verhindert, sondern nur verzögert wurde, so daß hochphosphorhaltige Eisensorten mit diesem Mittel vollkommen in Lösung zu bringen waren. Bei der Anwendung von Kupferammoniumchlorid stellte sich heraus, daß ein geringer Teil der Gesamtphosphormenge sich im Filtrat befand, während der weitaus größte Teil des Phosphors in dem das an Stelle des gelösten Eisens ausgefallene Kupfer noch mit enthaltenden Lösungsrückstand nachgewiesen werden konnte.

Heitmann nimmt an, daß der Lösungsvorgang des Eisens in Kupferammoniumchloridlösung etwa folgendermaßen verläuft:

Das Kupferammoniumchlorid setzt sich mit Eisen zunächst unter Bildung von Eisen-(2)-chlorid und Kupfer um, wobei der in Eisen gelöste Phosphor mit dem ausgeschiedenen Kupfer Phosphorkupfer bildet. Als Nebenreaktion verläuft die Auflösung von Kupfer in Ammoniak, eine Reaktion, die durch die Anwesenheit von Chlorion gefördert wird. Die Tatsache, daß das Phosphid nicht oder nur schwach angegriffen wird, führt Heitmann nicht auf ein höheres Potential des Eisenphosphids zurück, sondern auf die Bildung einer Kupferschicht, die das Phosphid gegen den weiteren Angriff durch die Kupferammoniumchloridlösung schützt. Zur Isolierung des im Lösungsrückstand verbleibenden Phosphids des Eisens behandelte Heitmann den Rückstand mit einer wässerigen Lösung von Ammoniak und Chlorammonium. Das Kupfer geht dabei in Lösung, und es sollte nun möglich sein, in dem verbleibenden

Rückstand die Phosphide zu bestimmen. Infolge einer teilweisen Fällung des Eisens in Form von Eisenphosphat und Eisenhydroxyd war dies jedoch nicht ohne weiteres möglich. Da sowohl Eisenphosphat, als auch Eisenhydroxyd in verdünnter Salzsäure leicht löslich sind, Eisenphosphid jedoch nur sehr schwer, behandelte Heitmann den Lösungsrückstand auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure. Den dann verbleibenden Rückstand löste er in Königswasser und bestimmte den dabei in Lösung gegangenen Phosphor als den ursprünglich in Form des freien Phosphids vorliegenden Anteil am Gesamtphosphorgehalt der verwandten Probe. Die Methode ist nicht genau. Infolge des störenden Einflusses des ausfallenden Eisenphosphats erachtet sie Heitmann nur als eine Annäherungsmethode zur angenäherten Bestimmung der freien Phosphorverbindungen des Eisens neben dem in Lösung befindlichen Phosphor und zieht dementsprechend seine Schlüsse.

In einer an der Tech. Hochschule Breslau[21]) ausgeführten Arbeit versuchte R. Schmidt die Trennung der verschiedenen Formen des Phosphors mittels Quecksilberchlorid durchzuführen. Er ging von der Voraussetzung aus, die er durch entsprechende Versuche zu belegen suchte, daß Eisenphosphid von Quecksilberchlorid nicht umgesetzt wird, während Eisen und der in Eisen gelöste Phosphor durch die oxydierende Wirkung dieses Reagenz in Verbindungen übergeführt werden, die vermöge ihrer Löslichkeit in Wasser oder anderen Medien von dem als Lösungsrückstand verbleibenden Eisenphosphid getrennt werden können. Bei dem ersten Angriff der $HgCl_2$-Lösung auf Eisen und Phosphor bildet sich Eisenchlorür und Phosphortrichlorid, das mit Wasser unter Bildung von phosphoriger Säure und Salzsäure reagiert. Das $HgCl_2$ selbst wird zu Hg_2Cl_2 (Kalomel) bezw. metallischem Quecksilber reduziert. Um die im Rückstand befindliche phosphorige Säure in Phosphorsäure überzuführen, wird der Rückstand mit einer Lösung von $KClO_3$ aufgekocht und abermals filtriert.

Im Filtrat soll sich nunmehr das nicht an Phosphor in Form von Fe_3P gebundene Eisen und der in Eisen gelöste Phosphor befinden, während als Rückstand Fe_3P mit dem bei der Reaktion

[21]) R. Schmidt, Prüfung der Brauchbarkeit eines analytischen Verfahrens zur Bestimmung des P-Gehaltes im Eisen. Dipl.-Arbeit, ausgeführt am Eisenhüttenmännischen Institut der T. H. Breslau 1927.

ausgefällten Hg_2Cl_2 verbleibt. Da jedoch Eisenphosphat und Quecksilberphosphat in Wasser bezw. wässrigen Lösungen von Quecksilbersalzen sehr schwer löslich sind, enthält der Rückstand neben Fe_3P noch einen gewissen Anteil an diesen Salzen, den Schmidt durch Digerieren mit 10%iger Ammoniumchloridlösung herauszulösen versucht. Der nunmehr verbleibende Rückstand wird in Königswasser gelöst und der in der Lösung enthaltene Phosphor nach Ausscheidung des Quecksilber mittels Schwefelwasserstoff als der in der angewandten Probe in Form von freiem Eisenphosphid vorliegende Phosphor bestimmt. Die Werte, die Schmidt bei der Anwendung dieses Verfahrens auf Mischungen von Eisenphosphid und Eisen, sowie technische Eisensorten erhielt, waren wenig genau und legten ihm lediglich die Vermutung nahe, daß Quecksilberchlorid als geeignetes Mittel zur Bestimmung von Fe_3P zu betrachten sei, ohne daß er diese Vermutung durch größere Versuchsreihen belegt hätte.

C. Das binäre System Eisen-Phosphor.

Das System Eisen-Phosphor ist im Verlaufe der letzten dreißig Jahre eingehender untersucht worden, ohne daß es bis jetzt gelungen wäre, ein vollständiges Diagramm aufzustellen. Die in einem vorangegangenen Abschnitt angeführten Arbeiten von Schneider, Cheever und Jüptner beschäftigen sich mehr mit den chemischen Verhältnissen und enthalten keine Angaben über Schmelzpunkte und Zusammensetzung einzelner Legierungen. Die ersten Angaben über die Struktur von Eisen-Phosphorschmelzen und den Verlauf von Schmelz- und Erstarrungskurven finden sich bei Arnold[22]), die jedoch insofern für die vorliegende Arbeit von geringerem Interesse sind, als es sich um Schmelzen mit einem allerdings sehr geringen Kohlenstoffgehalt handelt, die aus dem Gebiet des binären Systems Eisen-Phosphor herausfallen. Stead[23]) macht genauere Angaben. Er stellte fest, daß bis zu einer Grenzkonzentration von 1,7% Phosphor in Eisen vollkommen löslich ist, und die Schmelze daher zu einem vollkommen homogenen Gemisch von Mischkristallen erstarrt. Bei einer Konzentration von 1,7—10,2% Phosphor

[22]) Der physikalische Einfluß von anderen Elementen auf Eisen. Steel and Iron, 1894 I 107.

[23]) Steel and Iron 1900 S. 60.

tritt zu den Mischkristallen Eutektikum, bestehend aus der festen Grenzlösung mit 1,7 % P und Eisenphosphid Fe_3P. Die Erstarrungskurve der in diesem Intervall liegenden Schmelzen weisen im Gegensatz zu den unter 1,7 % P zwei Haltepunkte auf, einen oberen, mit steigendem Phosphorgehalt abnehmenden Haltepunkt, der der Abscheidung des gesättigten Mischkristalles entspricht, und einen unteren bei 980° liegenden konstanten Haltepunkt, entsprechend der Abscheidung des Eutektikums. Eine Schmelze mit 10,2 % P erstarrt bei 980° und besteht vollkommen aus dem Eutektikum. Schmelzen mit 10,2—15,58 % P zeigen als Gefügebestandteile Eisenphosphid Fe_3P und Eutektikum, und weisen infolgedessen auch zwei Haltepunkte auf, einen oberen, mit steigendem Phosphorgehalt ansteigenden (Abscheidung von Fe_3P) und einen unteren konstanten (Erstarrungspunkt des Eutektikums 980°). Eine Schmelze mit 15,58 % P besteht aus reinem Eisenphosphid Fe_3P (Schmelzpunkt 960°). Phosphorreichere Schmelzen und zwar bis 21,6 % P bestehen aus zwei Gefügebestandteilen, Fe_3P und Fe_2P, die sich durch ihr Verhalten beim Aetzen und die magnetischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Schmelzen über 21,68 % P bestehen nach der Auffassung von Stead aus Fe_2P und einem unbekannten, phosphorreicheren Phosphid. Weitere Angaben werden in seiner Arbeit nicht gemacht. Vor allem fehlt das Diagramm oder eine tabellarische Zusammenstellung der Schmelz- und Erstarrungspunkte, aus der das Diagramm abgeleitet werden könnte.

Das erste Diagramm stammt von Saklatwalla[24]). Seine Angaben stimmen im wesentlichen mit den Angaben von Stead überein. Die eutektische Linie verläuft jedoch nicht bei einer bestimmten Temperatur; sie beginnt im ersten Teil des Diagramms bei 886°, steigt bei Phosphorkonzentrationen von 6,5—8 % nach oben, um dann bei 1004°, dem Schmelzpunkt des Eutektikums, weiter zu verlaufen. Saklatwalla glaubt dieses Verhalten der eutektischen Linie auf die Existenz eines Phosphids zurückführen zu müssen, dessen Zusammensetzung sich ungefähr in den oben angegebenen Grenzen bewegt, und das ein Eutektikum von anderer Zusammensetzung als das erste bildet. Er läßt jedoch auch offen, daß die Ursache des Verhaltens der eutektischen Linie eine Umwandlung des ersten Eutektikums

[24]) Eisen und Phosphor; Die Konstitution ihrer Verbindungen. Metallurgie 1908 S. 331. 711.

im festen Zustande sein könnte, die mit einer Wärmeabgabe verbunden ist. Bei 16,2% P tritt ein zweites Eutektikum von Fe_3P und Fe_2P auf (Schmp. 960°). Eine Schmelze mit 21,69% P entspricht der Verbindung Fe_2P mit dem Schmelzpunkt 1280°. Die eutektische Linie verläuft jedoch nur bis 20,5% P. Bei höheren Phosphorgehalten liegen die sekundären Haltepunkte höher, um im Punkte D mit dem Erstarrungspunkt der Verbindung Fe_2P zusammenzufallen. Saklatwalla führte diese Erscheinung auf die Bildung eines isomorphen Mischkristalles Fe_3P-Fe_2P zurück. Ueber 21,69% P ist von ihm das Diagramm nicht untersucht worden.

Im gleichen Jahre erschien eine Veröffentlichung von Gerke[25]) über das System Eisen-Phosphor. Er bestätigte, abgesehen von kleineren Differenzen in den Angaben über die Schmelz- und Erstarrungspunkte, im wesentlichen die Angaben von Stead und Saklatwalla. In dem von ihm aufgestellten Diagramm verläuft die eutektische Linie jedoch horizontal, und zwar bei 980°. Gerke studierte die Unterkühlungserscheinungen, die bei dem binären Eisen-Phosphideutektikum besonders stark in Erscheinung treten, und stellte fest, daß die scheinbare Verschiebung des eutektischen Haltepunktes nach unten in dem Intervall von 6,5—8% P nur auf eine sehr starke Unterkühlung zurückzuführen sei, die so groß ist, daß die Temperatur bei der Abscheidung des Eutektikums nicht mehr zum wirklichen Erstarrungspunkt anzusteigen in der Lage ist. Ein bei einer Schmelze mit 0,69% P bei 890° auftretender Haltepunkt wird von Gerke der Umwandlung von γ-Eisen in ß-Eisen zugeschrieben.

Das Diagramm von Konstantinow[26]) unterscheidet sich wesentlich von den Diagrammen von Saklatwalla und Gerke. Während bei diesen bei 16,2% P ein bei 960° schmelzendes Eutektikum Fe_3P-Fe_2P auftritt, steigt im Diagramm von Konstantinow die Linie der beginnenden Erstarrung, schon ehe die Schmelze die Zusammensetzung 15,58 Prozent Phosphor erreicht hat, scharf nach oben, um bei 1350° und 21,69% P die der Verbindung Fe_2P entsprechende Zusammensetzung zu erreichen.

[25]) Experimentelle thermische und metallographische Untersuchungen über das System Eisen-Phosphor. Metallurgie 1908 S. 604.

[26]) Ueber die Phosphide des Eisens. Zeitschrift für anorganische Chemie 191 S. 209.

Hans Esser und Paul Oberhoffer[27]) beschäftigten sich hauptsächlich mit den Umwandlungen im festen Zustande. Sie stellten durch dilatometrische Analyse der Eisen-Phosphorlegierungen fest, daß Ar_3 mit wachsendem P-Gehalt steigt und bei 0,42% P und rund 1100° nicht mehr wahrgenommen wird. Die Untersuchung von Legierungen mit 0,1 und 0,42% P nach der thermischen Differentialmethode ergab, daß Ar_4 mit steigendem P-Gehalt sinkt. Auf Grund ihrer Untersuchungen wandten sie auf das Zweistoffsystem Eisen-Phosphor die Hypothese der Abschnürung des γ-Gebietes nach Oberhoffer an.

Die neueste Veröffentlichung über das System Eisen-Phosphor stammt von Haughton[28]), der nicht nur die Linien der beginnenden und beendigten Erstarrung festlegte, sondern auch wie Esser und Oberhoffer die im festen Zustande eintretenden Umwandlungen bestimmte. Die Liquidus-Linie in seinem Diagramm (s. Abb. 1) entspricht der Linie von Konstantinow: bei 1528° Schmelzpunkt des reinen Eisens, 1050° Schmelzpunkt des Eutektikums Mischkristalle F + Fe_3P, bei 1166° Schmelzpunkt der Verbindung Fe_3P (15,58% P) und bei 1370° Schmelzpunkt der Verbindung Fe_2P (21,69% P). Bei 1262° tritt ein zweites Eutektikum zwischen Fe_2P und einem höheren noch unbekannten

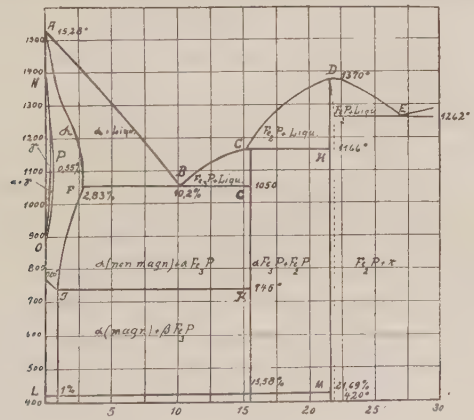


Abb. 1

[27]) Bericht Werkstoffschau Verein deutscher Eisenhüttenleute Nr. 69 (1925): Zur Kenntnis der binären Systeme Eisen-Silizium, Eisen-Phosphor und Eisen-Mangan.

[28]) Iron and Steel Inst. 1927 I S. 417.

Phosphid des Eisens auf. Die Lage des Punktes E ist nicht genau bekannt und wird von Haughton nur schätzungsweise angenommen. Die Solidus-Linie unterscheidet sich nur durch den Verlauf des Zweiges AF von der entsprechenden Linie bei Konstantinow. Bei der Abkühlung scheiden sich zunächst phosphorärmere Mischkristalle ab, die mit fortschreitender Abkühlung, einen idealen Verlauf des Erstarrungsvorganges vorausgesetzt, phosphorreicher werden, bis sie mit 2,83% P die Grenzkonzentration der festen Lösung erreicht haben. Eine Eisen-Phosphorschmelze mit 2,83% P erstarrt also als ein völlig homogenes Gemisch von Mischkristallen, das jedoch bei weiterer Abkühlung eine Umwandlung im festen Zustande erleidet, indem ein Zerfall in einem Mischkristall mit 1% Phosphor und Eisenphosphid eintritt.

Der Zweig BCD verläuft wie bei Konstantinow, bildet also ein verdecktes Maximum. Auf dem Zweig BC scheidet sich zuerst Fe_3P ab, wodurch die Schmelze immer phosphorärmer wird, bis bei 10,2% P das Eutektikum erstarrt. Auf dem Zweig CD scheidet sich zunächst Fe_2P ab; die Zusammensetzung der flüssigen Phase verschiebt sich dadurch allmählich nach C. Für die Linie CH gilt folgender Gleichgewichtszustand:

$$\text{Schmelze} + Fe_2P \rightleftharpoons Fe_3P$$

indem sich das primär ausgeschiedene Fe_2P mit der Schmelze unter Bildung von Fe_3P umsetzt.

Bei Schmelzen, die genau der Zusammensetzung Fe_3P entsprechen, genügt die beim Ausscheiden von Fe_2P zurückbleibende flüssige Phase, um alles Fe_2P in Fe_3P umzuwandeln; bei idealer Erstarrung besteht die erstarrte Schmelze also vollkommen aus Fe_3P. Die Erstarrungskurve weist zwei Haltepunkte auf, von denen der erste der primären Ausscheidung von Fe_2P und der zweite der Umwandlung dieses Fe_2P in Fe_3P entspricht. Bei Schmelzen über 15,58% P scheidet sich zunächst Fe_2P ab, das sich mit der zurückbleibenden Schmelze wieder umsetzt. Da diese jedoch zu vollkommenem Umsatz nicht ausreicht, erstarrt die Schmelze zu einem Gemisch von Fe_3P und Fe_2P. Bei Schmelzen zwischen 15,58% P und der dem Punkte C entsprechenden Zusammensetzung scheidet sich zunächst Fe_2P aus, das sich auf der Linie CH wieder mit der zurückbleibenden Schmelze unter Bildung von Fe_3P umsetzt. In diesem Falle

bleibt jedoch nach vollkommenem Umsatz des Fe_2P noch flüssige Schmelze zurück, deren Erstarrung auf dem Zweig BC weiter verläuft. Es scheidet sich also zunächst noch weiteres Fe_3P ab, bis die Schmelze die Zusammensetzung B erreicht hat, wo sie als Eutektikum erstarrt.

Die im Vorstehenden geschilderten Vorgänge bei der Erstarrung von Eisen-Phosphorschmelzen treffen jedoch nur unter der Voraussetzung zu, daß die Erstarrung eine ideale ist. Es können durch physikalische Vorgänge während der Erstarrung, Unterkühlung, Seigerungserscheinungen oder zu rasches Durchlaufen des Abkühlungsintervalles, so daß eine Umwandlung nicht quantitativ verläuft, Veränderungen des idealen Erstarrungsvorganges auftreten, die auch die erstarrte Schmelze bezl. ihrer Zusammensetzung beeinflussen. Ueber diese Vorgänge wird später noch zu sprechen sein.

Aus dem Diagramm von Haughton sind auch die Umwandlungen im festen Zustande zu ersehen. γ-Eisen ist nur in einem kleinen Felde des Zustandsdiagrammes NPO beständig, um nach Durchlaufen einer aus γ-Eisen und α-Eisen bestehenden Grenzzone in α-Eisen überzugehen. Haughton spricht von magnetischem α-Eisen (α-Eisen) und unmagnetischem α-Eisen (gemeint ist wohl ß-Eisen), deren Umwandlungslinie bei Schmelzen von 1—15,58% P bei 745° verläuft, um gegen den Eisenzweig hin bis zum Umwandlungspunkt des reinen Eisens anzusteigen. Die Grenze zwischen unmagnetischem α(=ß) -Eisen und δ-Eisen konnte Haughton nicht feststellen. Bei 420° verläuft eine zweite, durch Haltepunkte in der Erstarrungskurve ausgezeichnete Linie, deren Existenz Haughton einer Umwandlung im Fe_3P, ähnlich der der A_0-Umwandlung im Fe_3C zuschreibt.

Das Diagramm von Haughton dürfte wohl am meisten Anspruch auf Vollständigkeit erheben, und ist daher auch den in vorliegender Arbeit enthaltenen Untersuchungen zugrundegelegt worden. Die im Vorstehenden über das System Eisen-Phosphor gemachten Ausführungen mußten aus dem Grunde ausführlicher gemacht werden, da die experimentellen Arbeiten und die Auswertung ihrer Ergebnisse die im binären System Eisen-Phosphor vorliegenden Verhältnisse zur Grundlage haben. In welcher Gestalt sich dies auswirkt, wird in einem späteren Abschnitt gezeigt werden. Es seien hier lediglich im Anschluß an das System Eisen-Phosphor noch einige Ausführungen über die

zwischen Eisen und Phosphor überhaupt bekannten einfachen Verbindungen angeschlossen.

Aus dem Eisen-Phosphordiagramm ergibt sich, daß zum mindesten zwei bestimmte Verbindungen des Eisens mit dem Phosphor bestehen, und zwar Fe_3P und Fe_2P, die sich durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Bei schwacher Erwärmung der Schliffe färbt sich das leichter oxydierbare Fe_3P blau, das weniger leicht oxydierbare Fe_2P gelb. Das erstere läßt sich mit Königswasser ätzen, und ist magnetisch, während das letztere von Säuren nicht angegriffen wird und nur schwach magnetischen Charakter trägt. Stead benutzte den Unterschied in den magnetischen Eigenschaften, in Schmelzen mit mehr als 15,58% P eine Trennung dieser beiden Bestandteile mittels des Magneten durchzuführen. Das von Haughton auf Grund seiner Untersuchungen angenommene höhere Phosphid des Eisens, dessen Eutektikum mit Fe_2P sich aus dem Diagramm ergibt, ist seiner Zusammensetzung nach nicht bekannt. Saklatwalla vermutete, aus dem eigenartigen Verlauf der eutektischen Linie FG in seinem Diagramm auf die Anwesenheit eines weiteren Phosphides schließen zu müssen, dessen Phosphorgehalt zwischen 6,5% und 8% liegt. Wie aus der Besprechung des binären Systems Eisen-Phosphor ersichtlich, konnte diese Erscheinung von Gerke und Konstantinow jedoch auf starke Unterkühlungserscheinungen zurückgeführt werden, die Phosphorschmelzen mit dem angegebenen Phosphorgehalt auszeichnen, so daß damit die Annahme eines bislang unbekannten Phosphides hinfällig wird. Weitere Verbindungen des Eisens und Phosphors ergeben sich aus der Anordnung des Diagramms nicht. Dagegen sind in der Literatur eine Reihe anderer Phosphide angegeben, deren Darstellung auf chemischem Wege gelingen soll.

Schrötter[29]) und Struve[30]) stellten das Monophosphid FeP durch direkte Vereinigung der beiden Elemente bei dunkler Rotglut dar. Das gleiche Phosphid erhielten Rose und Freese[31]) durch Einwirkung von PH_3 auf $FeCl_3$, während Granger[32]) es durch direkte Vereinigung von aus oxalsaurem Salze redu-

[29]) Maronneau, Compt. rend. 130 (1900) 656.
[30]) Journal für prakt. Chemie 79, 321.
[31]) Pogg. Ann. 24, 301.
[32]) Ann. chim. phys. (7) 14, (1901) 5.

zierten Eisen mit Phosphor ebenfalls bei Rotglut erhielt. Nach seinen Beobachtungen geht dieses Phosphid bei weiterem Erhitzen bis zur Hellrotglut durch Verflüchtigung eines Teiles des Phosphors in Fe_2P über. Das Phosphid Fe_3P_4 wurde von Rose[33]) und Freese[34]) durch Erhitzen von Schwefelkies FeS_2, bezw. metallischem Eisen oder Eisenchlorür in Phosphorwasserstoff erhalten, Fe_2P_3 von Granger[35]) durch Erhitzen von Phosphor und Eisenchlorid im Kohlensäurestrom. Kuhn[36]) beschrieb ein Phosphid Fe_5P_2. Sidot erhielt durch Erhitzen von Klavierdraht im Phosphordampf und nochmaliges Glühen des erhaltenen Produktes im Schmelztiegel ein Phosphid von der Zusammensetzung Fe_8P (?). Das von Struve durch Erhitzen von phosphorsaurem Eisen im Wasserstoffstrom erhaltene Phosphid Fe_4P_3 und ein Phosphid Fe_3P_2 wird von einigen Forschern bestritten und als ein Gemisch von zwei der oben genannten Phosphide betrachtet. Bei den im Vorstehenden angeführten Veröffentlichungen handelt es sich meistens um ältere Autoren. Unter Berücksichtigung der neueren Ergebnisse dürfte nur die Existenz folgender Phosphide des Eisens als sicher betrachtet werden:

$$Fe_3P,\ Fe_2P,\ FeP \text{ und } Fe_2P_3.$$

Die Existenz von Fe_4P_3 und Fe_3P_2 erscheint fraglich, ebenso von Fe_8P, das vielleicht aus Eisen und einem mehr Phosphor enthaltendem Phosphid des Eisens gebildet wird. Le Chatelier und Wologdine[37]), von denen neuere kritische Untersuchungen stammen, betrachten auch Fe_3P_4 und Fe_5P_2 als keine einheitliche Phosphide des Eisens, so daß heute nur die Existenz der vier oben genannten Phosphide als sicher erwiesen gilt.

D. Theoretische Ueberlegungen.

Wie schon früher ausgeführt, sind die im Schrifttum vorliegenden Angaben zu wenig ausführlich und zu stark mit Widersprüchen durchsetzt, als daß es möglich wäre, aus ihnen eine eindeutig festgelegte Anschauung und ein sich aus dieser ergebendes Verfahren abzuleiten. Vor allem ist die Grundfrage

[33]) Pogg. Ann. 6. 212; 24, 333.
[34]) Pogg. Ann. 132. 225.
[35]) Compt. rend. 122 (1896) 936.
[36]) C. B. 1 (1910) 728.
[37]) Compt. rend. 149 (1909) 709.

nicht geklärt, ob man es bei dem gelösten Phosphor mit einer sich sowohl chemisch als auch physikalisch von dem Phosphidphosphor unterscheidenden Form des Phosphors zu tun hat.

Daß die Unterschiede im Verhalten bestimmter Eisensorten auf die verschiedenartige Bindung des Phosphors als Phosphid und als Phosphat zurückzuführen ist, scheint vollkommen außerhalb des Bereiches der Wahrscheinlichkeit zu liegen. Einerseits würde, wie bereits Schneider anführt, der unschädliche Phosphorgehalt vieler Eisensorten einem unmöglichen Gehalt an Schlacke entsprechen, und andererseits halten die Arbeitsmethoden Cheevers und seine Schlußfolgerungen nicht allen Anwürfen stand. Wenn bei der Behandlung von phosphorhaltigem Eisen mit Kupfersulfat, Kupferammoniumchlorid und anderen lösenden Agentien im Rückstand noch Phosphor nachgewiesen wird, so ist damit nicht gesagt, daß es sich hier um Phosphor in Form von Eisenphosphid handelt, da bekanntlich auch Schlacke gegen die Einflüsse der oben genannten Art sehr widerstandsfähig ist. Einzelne Schlackenbestimmungsverfahren beruhen sogar auf dieser Erscheinung, daß Schlacke von Kupfersulfat, Kupferchlorid und anderen Reagentien sehr schwer oder überhaupt nicht in Lösung gebracht wird und nach Lösen der anderen Bestandteile für sich gewogen werden kann[38]). Ferner ist es nicht angängig, das Verhalten von frisch gefälltem Eisenphosphat mit dem Verhalten des in der Schlacke enthaltenen Phosphats gleichzusetzen, da dieses geglüht und des Kristallwassers beraubt ist. Leopold Schneider machte zum Beispiel die Beobachtung, daß ein durch Glühen von Eisenphosphid unter Luftzutritt dargestelltes Eisenphosphat sich verdünnten Säuren und Ammoniak gegenüber wesentlich anders verhält als normales Eisenphosphat.

Wenn die Anschauung, daß das verschiedene Verhalten des Phosphors auf einer verschiedenen Bindung als Phosphid und Phosphat beruht, sich als nicht zu Recht bestehend erweist, so bleibt nur die andere Anschauung, wonach die Unterschiede auf das verschiedene Vorkommen des Phosphors in Form einer festen Lösung in Eisen und einer frei ausgeschiedenen Verbindung Fe_3P zurückzuführen sind. Diese Auffassung schließt nicht aus, daß sich neben gelöstem und in der eben genannten Form

[38]) z. B. die Eggertzsche Methode der Bestimmung von Schlacke in Eisen und Stahl. Dinglers polyt. J. 1886, S. 119.

gebundenen Phosphor auch noch Phosphate befinden. Ihre Anwesenheit oder Abwesenheit besagt jedoch nichts grundsätzliches über die mechanischen Eigenschaften des Materials.

Was aus den Arbeiten Cheevers hervorgeht, ist die Tatsache, das Kupferammoniumchlorid und Eisenchlorid bis zu einem gewissen Grade auch Eisenphosphid Fe_3P angreifen, eine Beobachtung, die von Schneider bestätigt wird.

Auch das Verfahren der Verflüchtigung des Phosphors mit verdünnten Säuren schließt, wie bereits früher ausgeführt, zu viel Widersprüche in den Beobachtungen verschiedener Forscher in sich ein, so daß gesagt werden kann, daß es bisher kein Verfahren gibt, das die gestellte Aufgabe eindeutig zu lösen im Stande ist. Ob es ein solches Verfahren, vielleicht auch nur ein Annäherungsverfahren überhaupt gibt, wird von der Klärung einer ganzen Reihe von Fragen abhängen. Die wesentlichste Frage ist die, ob der gelöste Phosphor als solcher im Eisen gelöst ist, oder ob man es mit einer festen Lösung von Fe_3P oder eventuell einer anderen phosphorärmeren Verbindung des Eisens zu tun hat. Ist das letztere der Fall, so wird die Aussicht auf Erfolg geringer sein, da man es dann chemisch mit dem gleichen Stoff zu tun hat, der sich lediglich in verschiedenen Phasen befindet, für deren Beurteilung chemische Methoden nicht ausreichen. Die Anwendung physikalischer Methoden verbietet sich durch die Natur der vorliegenden Stoffe.

Eine andere Frage ist die, inwieweit bei der komplizierten Natur der zur Untersuchung gelangenden Stoffe und bei der Mannigfaltigkeit der physikalischen Einflüsse, wie z. B. der Unterkühlung usw. die Verhältnisse des binären Systems Eisen-Phosphor oder des ternären Systems Eisen-Phosphor-Kohlenstoff ihre Gültigkeit bewahren.

Wegen der Unsicherheit der im Schrifttum gemachten Angaben wird es zunächst Aufgabe sein, bereits früher angestellte Untersuchungen nachzuprüfen, und eventuell neue Verfahren auszuarbeiten, ehe die weitere Frage in Angriff genommen werden kann, welchen Einfluß die verschiedenen Arten der Bindung des Phosphors ausüben und wie dieser Einfluß im Herstellungsgang des Eisens berücksichtigt werden kann.

III. Experimenteller Teil.

A. Allgemeines.

Bei zusammenfassender Betrachtung des im Schrifttum vorliegenden Materials lassen sich die Versuche in zwei Gruppen gliedern:

1. in Versuche, das Eisen durch Behandlung mit lösenden Agentien in Lösung zu bringen, während das Eisenphosphid als solches im Rückstand verbleibt und durch Rückstandsanalyse erfaßt werden kann und
2. in Versuche, den in bestimmter Form an Eisen gebundenen Phosphor als Phosphorwasserstoff zu verflüchtigen und zu bestimmen, um aus dem Verhältnis des zu verflüchtigenden Phosphors zu dem in Lösung bezw. im Rückstand verbleibenden Phosphor gewisse Rückschlüsse auf die Konstitution des untersuchten Materials zu ziehen.

In die erste Gruppe fallen die Untersuchungen von Leopold Schneider, Cheever, Campbell und Babcock, sowie Carnot und Gautal, in die zweite Gruppe die von Jüptner, Stead und Oberhoffer. Die in Abschnitt IIB des theoretischen Teils beschriebenen Untersuchungen von Heitmann und Schmidt sind unter die erste Gruppe zu rechnen. Dazu kommen noch besondere Verfahren, wie das von Cheever der Oxydation des Eisenphosphids im trockenen und sauerstoffreien Chlorstrom, wobei der Phosphor als Phosphortrichlorid entweicht und bestimmt werden kann, während ursprünglich vorhandenes Phosphat zurückbleibt.

Bei genauer Betrachtung der in der ersten Gruppe möglichen Umsetzungen lassen sich auch hier wieder Untergliederungen feststellen:

Eisen kann in Lösung gebracht werden, wenn man es mit Säuren oder der Lösung eines Metallsalzes, und zwar eines in der Spannungsreihe der Elemente über ihm stehenden Metalls zusammenbringt. Es kann ferner durch direkte Oxydation

mittels Chlor, Brom, Jod oder eines anderen oxydierenden Agens in das betr. Halogenid oder eine sonstige lösliche Verbindung übergeführt werden. Außerdem sind eine Reihe von Reaktionen bekannt, die auf der Ueberführung des Eisens in ein komplexes Anion oder Kation beruhen. Nach Kaufmann[39]) löst sich z. B. Eisen in einer gesättigten Lösung von Ammoniumnitrat in Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung oder als Kathode einer stromdurchflossenen Lösung von Ammoniumnitrat, wobei eine Lösung einer Ferroammondoppelverbindung entsteht, in der ein Teil des Eisens mit dem Ammoniak ein komplexes Kation bildet.

Es steht nun die Frage offen, wie sich das in Eisen gelöste Phosphid und der frei als Phosphid, gegebenenfalls auch als Phosphat ausgeschiedene Phosphor in jedem Falle verhält. Geht das in Eisen gelöste Phosphid als Phosphid oder Phosphat in Lösung, während der frei als Phosphid gebundene Phosphor im Rückstand verbleibt, so ist damit ein Weg gefunden, diese beiden Formen des Phosphors in Eisen voneinander zu trennen und ihren Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften des Eisens zu umschreiben.

In Wirklichkeit sind jedoch die Reaktionen nicht so einfach, sondern werden durch das Auftreten sekundärer und tertiärer Reaktionsprodukte in ihrem Verlaufe wesentlich beeinflußt. Es soll die Aufgabe der folgenden Abschnitte sein, diese Reaktionen im einzelnen zu untersuchen, um festzustellen, ob sich aus ihnen eine brauchbare Methode ergibt.

B. Der Gang der Untersuchungen.

Es ist vorhin schon gesagt worden, daß die im Eisen-Phorphordiagramm vorliegenden Verhältnisse für die experimentellen Untersuchungen als Grundlage verwandt worden sind. Wenn vergleichende Untersuchungen angestellt werden wollten, so konnte dies nur mit einem Material geschehen, dessen Zusammensetzung sowohl metallographisch als auch chemisch genau bekannt war, und bei dem vor allem der Einfluß anderer Komponenten ausgeschaltet war. Dies konnte nur bei Legierungen der Fall sein, die dem binären System Eisen-Phosphor entsprachen. Es war daher die erste Aufgabe, diese reinen Legierungen herzustellen und durch geeignete Versuchs-

[39]) A. Kaufmann, Zeitschrift für Elektrochemie 7, 1901, S. 738.

anordnung und Einhalten gewisser Bedingungen alles zu vermeiden, was die Schmelze sowohl ihrer chemischen Zusammensetzung, als auch ihrer strukturellen Beschaffenheit nach beeinflussen könnte.

Sämtliche Schmelzen von 0—1,7% P bestehen aus der festen Lösung von Phosphor bezw. Eisenphosphid in Eisen. Die Grenzkonzentration der festen Lösung mit 1,7% P entspricht den übereinstimmenden Angaben von Stead, Saklatwalla, Gerke und Konstantinow, während nach dem Diagramm von Haughton die Grenzkonzentration nur 1% P beträgt. Die Schmelzen von 1,7 (bezw. 1)% P bis 10,2% P bestehen aus dem primär ausgeschiedenen Mischkristall F mit 1,7 (1)% P und Eutektikum B mit 10,2% P, die Schmelzen von 10,2—15,58% P aus Eisenphosphid Fe_3P und Eutektikum B, darüber liegende Schmelzen aus Fe_3P und Fe_2P. Die Grenzkonzentrationen 1,7 (bezw. 1), 10,2 und 15,58% P entsprechen einer Zusammensetzung der Schmelze aus dem gesättigten Mischkristall, reinem Eutektikum, (Mischkristall F + Fe_3P), und reinem Eisenphosphid Fe_3P.

Bei dazwischen liegenden Schmelzen wird die Zusammensetzung unter Anwendung des Hebelgesetzes berechnet.

Da die Möglichkeit bestehen könnte, daß sich das das Eutektikum mit aufbauende Eisenphosphid chemischen Einflüssen gegenüber anders verhält, als das mit der beginnenden Erstarrung auf der Linie BC sich primär ausscheidende Eisenphosphid, soll in den folgenden Ausführungen immer nur von dem „im Eutektikum enthaltenen Phosphid" und dem „freien Phosphid" die Rede sein. Das Eutektikum: Fe_3P + Mischkr. F hat einen P-Gehalt von 10,2%.

Nach dem Hebelgesetz berechnet sich seine Zusammensetzung aus 61,2392% Fe_3P und 38,7608% Mischkristallen Eisen-Phosphor (mit 1,7% P). Bei Annahme einer Grenzkonzentration der festen Lösung von 1% P (nach Haughton) ändert sich die Zusammensetzung in 63,1% Fe_3P und 36,9% Mischkristalle (mit 1% P).

Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Eutektikums besteht eine Schmelze mit 15,158% P aus folgenden Komponenten:

92,156% freiem Phosphid
4,8036% im Eutektikum enthaltenen Phosphid
3,0404% gesättigtem Mischkristall mit 1,7% P

oder bei Annahme des gesättigten Mischkristalles mit 1% P aus
92,156% freiem Phosphid
4,9496% im Eutektikum enthaltenen Phosphid und
2,8944% gesättigtem Mischkristall mit 1% P.

Bei Schmelzen mit höheren Phosphorgehalten beträgt die Differenz in der Menge des gelösten Phosphors bei Annahme verschiedener Grenzkonzentrationen der festen Lösung nur sehr wenig vom Gesamtphosphorgehalt. Bei der der obigen Rechnung zugrundeliegenden Schmelze mit 15,158% P sind es nur ungefähr 0,15% des Gesamtphosphorgehaltes oder bei Anwendung von 0,5 Gramm Schmelze (der bei den Versuchen üblichen Einwage) 0,000114 Gramm, also eine Menge, die schon sehr nahe an die Fehlergrenze heranreicht. Bei geringeren Phosphorgehalten verschiebt sich natürlich das Verhältnis immer mehr nach der anderen Seite, um bei einer Schmelze mit 1,7% P schon bedeutend höhere Werte zu erreichen. Aus diesem Grunde enthält die später gegebene Aufstellung über die Zusammensetzung der zur Untersuchung gelangenden Schmelzen jeweils zwei Werte und zwar die jeweilige Zusammensetzung unter Zugrundelegung eines Phosphorgehaltes des gesättigten Mischkristalles von 1,7 bezw. 1% P. Die Versuche mußten dann das weitere ergeben.

Bei der Besprechung des Diagramms ist schon angedeutet worden, daß das Diagramm natürlich nur für solche Schmelzen gilt, deren Erstarrung eine ideale ist. Es treten in Wirklichkeit sehr oft Erscheinungen auf, die die Zusammensetzung der erstarrten Schmelze beeinflussen und infolgedessen berücksichtigt werden müssen. Zu diesen Erscheinungen gehört die Kristallseigerung.

Der sich bei der Abkühlung ausscheidende Mischkristall enthält weniger Phosphor, als der Grenzkonzentration der festen Lösung entspricht und steht bei der weiteren Erstarrung im stetigen Austausch mit der noch flüssigen Schmelze. Ist die Diffusionsgeschwindigkeit größer als die Erstarrungsgeschwindigkeit, so findet die Diffusion und damit die Bildung des gesättigten Mischkristalles statt; ist die Diffusionsgeschwindigkeit kleiner, so bleiben die inneren Partien der Mischkristalle phosphorärmer, und es bildet sich bereits Eutektikum, ehe die Zusammensetzung der Mischkristalle die Grenzkonzentration an Phosphor erreicht hat.

Bei einer Schmelze, die Kristallseigerung aufweist, besteht also die Gefahr, daß bereits Eisenphosphid auftritt, ehe die Löslichkeitsgrenze der Mischkristalle erreicht ist. Eine solche Schmelze entspricht natürlich nicht den Angaben des Diagramms und kann für die der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Untersuchungen nicht verwandt werden. Das Auftreten der Kristallseigerung kann durch metallographische Untersuchung des Gefüges erkannt werden, obwohl gerade bei phosphorreicheren Schmelzen die Gefahr vorliegt, daß die Unterschiede im Phosphorgehalt der verschiedenen Schichten des Mischkristalls so verwischt werden, daß sie sich der Beobachtung durch Gefügeuntersuchung entziehen. Ein Mittel, die Kristallseigerung ganz oder wenigstens teilweise zu verhindern, ist eine möglichst langsame Abkühlung, oder ein nachfolgendes Glühen der erstarrten Schmelze während längerer Zeit bei einer etwas unterhalb der Soliduslinie liegenden Temperatur. In beiden Fällen steht der Diffusion genügende Zeit zur Verfügung, den Konzentrationsausgleich innerhalb der verschiedenen Schichten der Kristalle herbeizuführen.

Eine andere Erscheinung, die die Zusammensetzung der abgekühlten Schmelze beeinflussen könnte, ist die Blockseigerung, die bei phosphorhaltigem Eisen besonders stark hervortritt. Bei langsamer Abkühlung findet in dem bis zuletzt flüssig zurückbleibenden Teil der Schmelze eine Anreicherung an Phosphor statt, die auf dem Schliff nach der Aetzung mit Salpetersäure und Kupferammoniumchlorid oft schon bei der makroskopischen Beobachtung erkannt wird. Bei Verwendung der gesamten Schmelze zu den Versuchen und genügend feinem Pulvern und Durchmischen des Versuchsmaterials übt die Blockseigerung keinen Einfluß auf das Ergebnis der Lösungsversuche aus, wenn nicht durch Anreicherung des Phosphors in einem bestimmten Gebiete die Grenzkonzentration einer festen Phase überschritten wird und sich infolgedessen in dem mit Phosphor angereicherten Teil der Schmelze eine andere feste Phase - wie z. B. Eisenphosphid bezw. Eutektikum anstelle eines Mischkristalles - bildet. Im Gegensatz zur Kristallseigerung kann Blockseigerung durch rasches Abkühlen der Schmelze vermieden oder doch wenigstens stark zurückgedrängt werden.

Es bestehen noch weitere physikalischen Vorgänge, die geeignet sind, Abweichungen im Zustande der erstarrten Schmelze

von dem im Diagramm vorliegenden Verhältnissen hervorzurufen, und zwar Unterkühlungserscheinungen und Unterdrückung von Umwandlungen im festen oder flüssigen Zustand durch zu rasches Durchlaufen des Abkühlungsintervalles.

Konstantinow studierte in seiner Arbeit insbesondere die Unterkühlungserscheinungen. Er verlängerte den der Abscheidung von Fe_2P entsprechenden Zweig seines Diagramms bis zum Schnittpunkt mit der Linie der primären Ausscheidung des gesättigten Mischkristalles, der einem Eutektikum zwischen Fe_2P und diesem gesättigten Mischkristall entspricht. Schmelzen mit einem Phosphorgehalt von C bis D (s. Abb. 1) lassen sich bei langsamer Abkühlung und wenn sie nicht durch Einführen einer geringen Menge einer Fe_3P enthaltenden Legierung geimpft werden, in Bezug auf Fe_3P stark unterkühlen. Die Ausscheidung der primären Kristalle Fe_2P erfolgt auf der verlängerten Linie DB und erst bei Sinken der Temperatur zum oben erwähnten Schnittpunkt erfolgt die vollkommene Erstarrung des Eutektikums Fe_2P + Mischkristalle F. Das Phosphid Fe_2P vermag auf eine bestimmte Menge Eisen mehr Phosphor zu binden, als das Phosphid Fe_3P. Bei der Erstarrung nach dem eben angegebenen Vorgang enthält die erstarrte Schmelze einen prozentual größeren Anteil an gesättigten Mischkristallen als bei der normalen Erstarrung. Das Aussetzen der auf der Linie CH eintretenden Umwandung nach dem Vorgang

$$Fe_2P + \text{Schmelze C} \rightleftharpoons Fe_3P$$

läßt sich metallographisch dadurch nachweisen, daß Fe_2P auftritt, das sich durch sein Verhalten beim Aetzen von Fe_3P unterscheidet. Diese Feststellung gilt jedoch nur für Schmelzen von C bis zu der der Zusammensetzung Fe_3P entsprechenden Ordinate. Bei Schmelzen über 15,58% weist das vollkommene Fehlen von Fe_3P darauf hin, daß Unterkühlung und dadurch bedingtes Aussetzen der eben angeführten Gleichgewichtsreaktion stattgefunden hat. Wenn das Aussetzen jedoch nur teilweise eintritt, die Reaktion also wohl beginnt, aber nicht zu Ende verläuft, so tritt Fe_2P neben Fe_3P auf. Die Entscheidung darüber, wie weit der Unterkühlung eine Veränderung der Zusammensetzung der erstarrten Schmelze zuzuschreiben ist, kann dann nur durch planimetrische Bestimmung ihrer Bestandteile gefällt werden, was naturgemäß bei der Art der vorliegenden Schmelzen sehr schwierig ist.

Die gleichen Verhältnisse können bei rascher Abkühlung der Schmelze auftreten, indem durch die rasche Abkühlung die Reaktion der Umwandlung von Fe_2P in Fe_3P nicht zu Ende verläuft und infolgedessen in der erstarrten Schmelze im Intervall von C bis zur Zusammensetzung Fe_3P neben diesem Phosphid auch Fe_2P und eine entsprechend größere Menge Eutektikum B auftritt. Das Gleiche gilt für den Zerfall des Mischkristalles F in einen weniger Phosphor enthaltenden Mischkristall und Eisenphosphid, der nach dem Diagramm von Haughton bei entsprechend langsamer Abkühlung eintreten müßte.

Aus dem Vorstehenden ist zu entnehmen, daß bei Herstellung der Versuchsmaterialien eine ganze Reihe von Fragen berücksichtigt werden müssen, um ein Material zu erhalten, auf welches die Verhältnisse des Diagramms Anwendung finden können. Ein Kriterium dafür bildet zunächst die metallographische Untersuchung, die jedoch nicht immer ausreicht, um festzustellen, ob das Material allen Anforderungen auf Uebereinstimmung mit dem Diagramm genügt. Parallel mit der metallographischen Untersuchung muß in einzelnen Fällen auch eine genaue Beobachtung der während des Schmelzens und Erstarrens eintretenden Vorgänge erfolgen, insbesonders die Aufnahme von Schmelz- und Erstarrungskurven.

Die Herstellung und metallographische Untersuchung der Versuchsmaterialien wird daher im Gang der Untersuchungen einen besonders großen Raum einnehmen müssen. Erst dann werden die eigentlichen Versuche vorgenommen werden können, die das Endziel haben, das Verhalten der verschiedenen Formen des Phosphors in Eisen-Phosphorlegierungen gegenüber chemischen Einflüssen festzustellen.

C. Herstellung und metallographische Untersuchung der Versuchsmaterialien.

Die Eisen-Phosphorschmelzen wurden anfänglich durch Zusammenschmelzen von Elektrolyteisen mit Ferrophosphor im Tamannofen erhalten. Da Ferrophosphor sehr oft etwas Kohlenstoff oder Mangan enthält, mußte er vor seiner Verwendung auf die Abwesenheit dieser beiden Stoffe untersucht werden. Das Schmelzen geschah in Aluminiumoxydtiegeln. Trotz der Verwendung von kohlenstoffreiem Ferrophosphor zeigten die meisten

der erhaltenen Schmelzen geringe Kohlenstoffgehalte, die nur dadurch entstanden sein konnten, daß von der Verbrennung des Kohleschutzrohres herrührendes Kohlenoxyd durch die Tiegelwandung nach innen diffundierte und von der flüssigen Schmelze reduziert wurde. Infolgedessen wurde für die weiteren Schmelzen ein Ofen verwandt, der in Abb. 2 dargestellt ist.

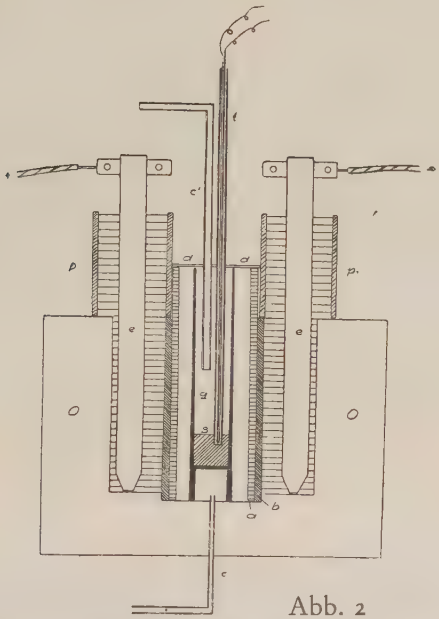


Abb. 2

Die mittlere Oeffnung eines im Querschnitt ovalen Schamotteofens, eines sog. Friedrichofens, wurde soweit erweitert, daß ein Schutzrohr aus Pytagorasmasse (a) darin Platz fand und von einer etwa 5—6 mm dicken Kryptolschicht (b) umgeben werden konnte. Das Pytagorasrohr wurde auf dem Grunde des Ofens in Schamottemasse eingebettet, um zu verhindern, daß Kryptol nach innen gelangte. Der Boden des Ofens war durchbohrt und durch die Durchbohrung ein etwa 3—4 mm lichte Weite messendes Rohr aus schwer schmelzbarer Masse nach innen geführt (c), um die Einleitung von Stickstoff während des Schmelzvorganges zu gestatten. Die Stromzuführung geschah durch zwei seitlich angebrachte Kohleelektroden (e), die, soweit sie aus dem Ofen herausragten, zum Schutze gegen Abbrand

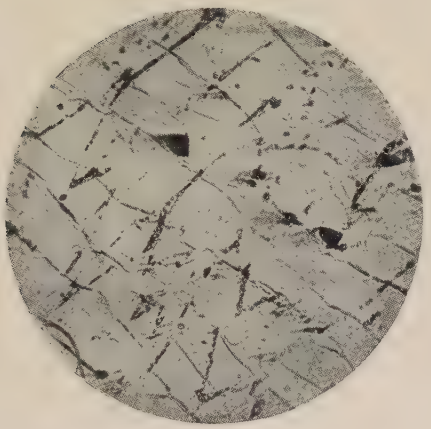
mit in einem Porzellanrohr (p) befindlichen Kryptol umgeben waren. In das Schutzrohr wurde ein Tonerdetiegel (g) eingesetzt, der unten auf einem kurzen Zylinder aus der gleichen Masse aufsaß, damit der einströmende Stickstoff den Boden ungehindert umspülen konnte. Der Tiegel war nach oben durch einen zweifach durchbohrten, locker aufsitzenden Deckel aus Asbestpappe abgeschlossen. Durch die eine Durchbohrung wurde ein schwer schmelzbares Rohr (c') zum Einleiten von Stickstoff und durch die andere Durchbohrung ein Thermoelement (t) nach innen geführt. Das Einleiten von Stickstoff, der vorher durch Durchleiten durch alkalische Pyrogallollösung und konzentrierte Schwefelsäure von Kohlendioxyd, Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit worden war, sollte den Zweck haben, eine Oxydation des Eisens oder des Phosphors zu verhindern und eventuell durch das Pytagorasrohr diffundierendes Kohlenoxydul aufzunehmen und wegzuführen. Der durch das Rohr c eingeleitete Stickstoff umspülte dabei den Schmelztiegel, während der durch c' eingeleitete Stickstoff den Tiegel von innen ausspülte. Es konnte dabei jedoch nicht verhindert werden, daß ein Teil des Phosphors durch Verdampfung mit nach außen gelangte, so daß die Schmelze immer etwas über den gewünschten Phosphorgehalt gattiert werden mußte, und zwar bei hohen Phosphorgehalten 1—2% und bei niederen Phosphorgehalten entsprechend weniger.

Die flüssige Schmelze wurde entweder rasch abgekühlt durch Eingießen in eine Eisenkokille mit einem Durchmesser von 10 bis 15 mm, oder langsam, durch Erstarrenlassen im Ofen, wobei die Schnelligkeit der Abkühlung noch durch Rückschaltung von Widerständen verringert werden konnte. Dies konnte jedoch nur bei den Schmelzen geschehen, bei denen die Aufnahme einer Erstarrungskurve nicht in Frage kam, da die weitere Zuführung von Wärme während des Erstarrungsvorganges dem entgegengetreten wäre.

Im folgenden sei eine kurze Charakterisierung der einzelnen Schmelzen gegeben:

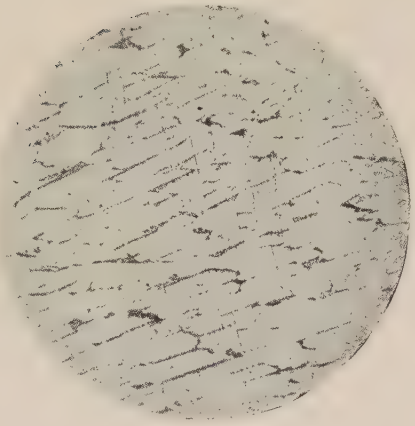
Schmelze I mit einem P-Gehalt von 15,49% nähert sich am weitesten der Zusammensetzung von Eisenphosphid mit einem Phosphorgehalt von 15,58% und ist praktisch als reines Fe_3P zu betrachten. Die Abkühlungskurve wies bei etwa 1180° einen deutlichen Knickpunkt auf, der eine sehr starke Verzögerung

Abb. 3. Schmelze I



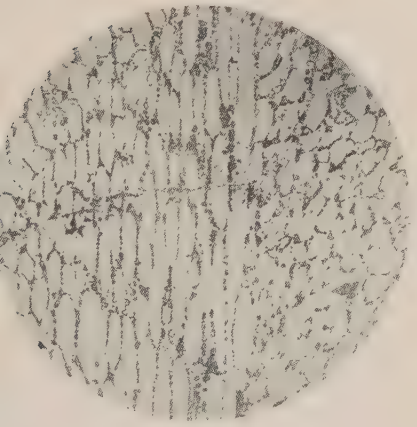
15.49 % P V = 95 3 % HNO_3

Abb. 4. Schmelze V.



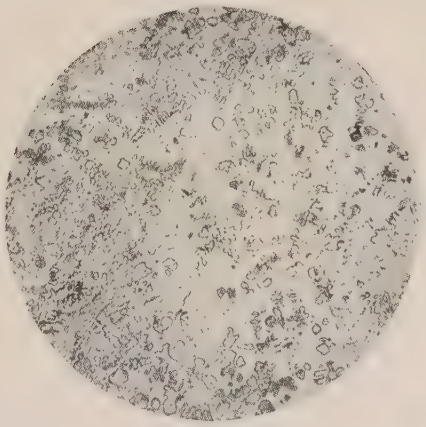
14.165 % P V = 95 1 % NNO_3

Abb. 5. Schmelze VI.



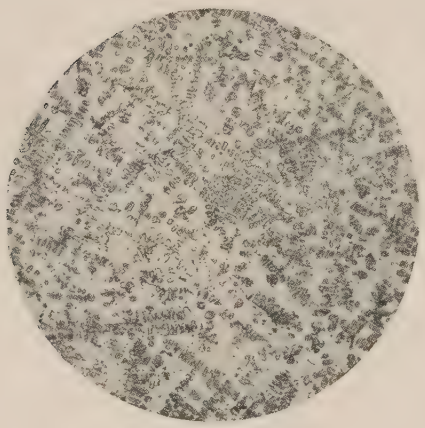
12.47 % P V = 95 1 % HNO_3

Abb. 6. Schmelze VII.



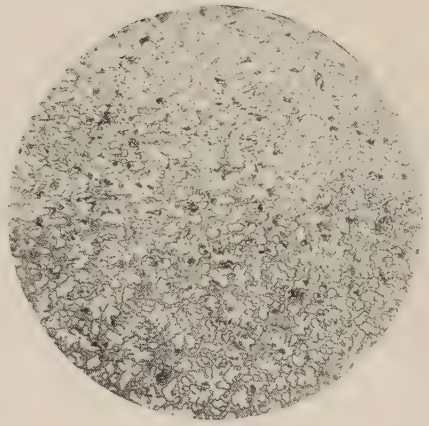
10.04 % P V = 95 1 % HNO_3

Abb. 7. Schmelze VIII.



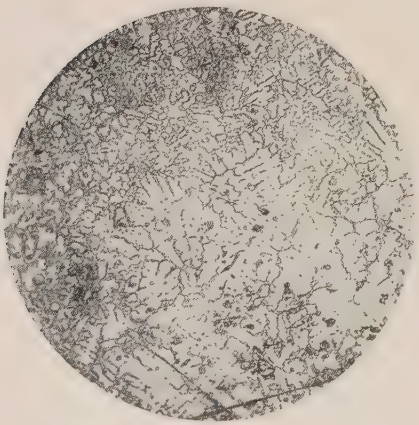
6.63% P V = 95 1 % HNO_4

Abb. 9. Schmelze IX.



3.666% P V = 95 1 % HNO_3

Abb. 8. Schmelze IX.



3.666% P V = 95 1 % HNO_3

Abb. 10. Schmelze X.

1.89% P V = 95 1 % HNO_3

des Abkühlungsverlaufes einleitet. Ein ausgeprägter Haltepunkt war nicht festzustellen, da die Abkühlung des ganzen Systems infolge der geringen Ausdehnung des Ofens und der Wärmeableitung durch das Stickstoffgas zu rasch erfolgte, als daß sich die Temperatur während längerer Zeit hätte konstant halten können. Die Verzögerung im Abkühlungsverlauf entspricht jedoch wohl dem Haltepunkt der Ausscheidung des Fe_3P. Die erstarrte Schmelze war derart spröde, daß sich der Anfertigung eines Schliffes sehr erhebliche Schwierigkeiten in den Weg stellten. Abb. 3 zeigt die Textur in 95facher Vergrößerung. Die schwarzen Komplexe sind Teilchen, die durch die Polierscheibe aus der Oberfläche des Schliffes herausgerissen worden sind. Die Ausbildung des Gefüges ist infolge der langsamen Abkühlung grobkristallin, wobei jedoch die Korngrenzen infolge der Sprödigkeit des Materials bei der Aetzung nur undeutlich hervortreten, die Körner selbst von Querrissen durchsetzt sind.

Eine zweite Schmelze (II) mit 15,158% P war durch Eingießen in eine Eisenkokille von 10 mm Durchmesser rascher abgekühlt worden, als zwei weitere Schmelzen [IV mit 14,66% P und V mit 14,165% P (Abb. 4); Durchm. der Kokille = 15 mm] und war infolgedessen feinkristalliner ausgebildet. Bei der Schmelze IV waren in der Ausbildung einige Besonderheiten festzustellen. Bei der raschen Abkühlung in der Eisenkokille erhielt das Grobgefüge einen radial strahlenförmigen Aufbau, durchbrochen von einzelnen Stellen mit gleichmäßiger Ausbildung. Dabei traten auf dem Schliff oft vollkommen unvermittelte Richtungsänderungen in der Anordnung dieser Kristalle auf. Daß man es hier lediglich mit einer durch Abkühlungs- und Wachstumserscheinungen bedingten Ausbildung der Kristalle zu tun hat und nicht mit Seigerungserscheinungen, zeigt die gleiche chemische Zusammensetzung der Stellen mit verschiedener Orientierung. Das Material konnte daher über den ganzen Querschnitt als gleichmäßig betrachtet werden und unbedenklich für die weiteren Untersuchungen Verwendung finden.

Das Gleiche gilt von Schmelze VI mit 12,47% P. Trotz der im Ofen erfolgten langsamen Abkühlung ist die Textur an verschiedenen Stellen des Querschnittes, was die Größe und Anordnung der Kristallite betrifft, verschieden, ohne daß damit eine verschiedene chemische Zusammensetzung, also eine Phosphorseigerung verbunden wäre. Infolge des geringeren Phosphor-

gehaltes (12,47%) tritt das dunkle Eutektikum gegenüber den hellen Eisenphosphidkristallen stärker hervor (siehe Abb. 5).

Schmelze VII (P-Gehalt 10,04%) nähert sich in seiner Zusammensetzung sehr nahe dem Eutektikum: Fe_3P-Mischkristalle mit 10,2% Phosphor und zeigt dessen typische Struktur. Die Abkühlung erfolgte durch Eingießen in die Eisenkokille mit dem Durchmesser = 15 mm und ergab einen Stab, dessen Struktur über den ganzen Querschnitt dieselbe blieb (Abb. 6).

Schmelze VIII (6,63% P) wurde ebenfalls durch Eingießen in die Kokille (D = 15 mm) rasch abgekühlt und wies einen über den ganzen Querschnitt gleichmäßigen Aufbau auf (Abb. 7).

Anders verhielt sich Schmelze IX. Sie wurde auf 3,666% P gattiert und durch Eingießen in die Eisenkokille (D = 10 mm) rasch abgekühlt. Trotz der raschen Abkühlung traten sehr beträchtliche Seigerungserscheinungen auf, die durch ein verschieden-kristallines Gefüge schon dem bloßen Auge erkennbar waren. Im unteren Teile des Versuchsstabes erschien die Kernzone feinkristallin, eine etwa 1—3 mm starke Randzone grobkristallin. Nach oben nahm die feinkristalline Kernzone an Ausdehnung zu, um im oberen Teile des Stabes schließlich den ganzen Querschnitt zu erfüllen. Die Randzone war jedoch nicht gleichmäßig stark ausgebildet, sondern die Kernzone sprang an einzelnen Stellen ganz unregelmäßig vor und zurück, so daß auf dem Querschnitt in verschiedenen Höhen des Stabes ein ganz unregelmäßiges Bild entstand. Abb. 9 stellt das Gefüge der feinkristallinen Kernzone dar, Abb. 8 den Uebergang zur grobkristallinen Randzone. Man sieht auf den Abbildungen die hellen Mischkristalle Eisen-Phosphor, von dem dunklen Eutektikum: Eisenphosphid Fe_3P-Mischkristalle umgeben.

Die chemische Analyse ergab trotz feinen Pulverns der Gesamtprobe voneinander abweichende Werte, die wohl darauf zurückzuführen sind, daß das Eutektikum eine viel größere Sprödigkeit als die Mischkristalle besitzt, sich viel feiner pulvert und infolgedessen in der gepulverten Schmelze trotz guten Durchschüttelns eine Art Entmischung eintrat. In mehreren unabhängig voneinander eingewogenen Proben ergab die Analyse z. B. folgende Werte: 4,611% P, 4,609% P, 3,013% P und 4,237% P. Die Schmelze konnte infolge der Unregelmäßigkeit ihres Aufbaues zu den weiteren Untersuchungen nicht verwandt werden.

Schmelze X (1,89% P), Abb. 10, wurde langsam im Ofen abgekühlt und wies einen grobkristallinen Aufbau auf. Die Abkühlungskurve ließ den Beginn der Erstarrung des Mischkristalles durch einen bei etwa 1420° auftretenden Knickpunkt deutlich erkennen. Der der Ausscheidung des Eutektikums entsprechende Haltepunkt war nicht zu erkennen, da die Menge des Eutektikums zu gering war, um durch die bei der Erstarrung auftretende positive Wärmetönung eine Aenderung im geradlinigen Weiterverlauf der Kurve herbeizuführen. An einer Stelle des Schliffes zeigte sich eine durch eine eingeschlossene Gasblase hervorgerufene Seigerung, deren Gefügeaufbau sich durch die stärkere Ausbildung des Eutektikums von dem normalen Gefügeaufbau unterschied. Da es sich hier lediglich um eine zufällige rein örtliche Erscheinung handelt, wurde die Schmelze nach Absondern des geseigerten Stückes zu den weiteren Untersuchungen verwandt.

Die einzelnen Schmelzen wurden im Diamantmörser möglichst fein gepulvert und durch ein feinmaschiges Sieb gesiebt, um eine einheitliche Korngröße zu erhalten. Dabei wurde strengstens beachtet, daß alle Teile der Schmelze verwandt wurden, da sich die verschiedenen Gefügebestandteile infolge ihrer verschiedenen Sprödigkeit verschieden verhalten und dadurch die Gefahr besteht, daß in den zuerst ausgesiebten Teilen der Schmelze eine Anreicherung am spröden Bestandteil erfolgt. Vor jeder Probenahme wurde die gepulverte Schmelze durch Umrühren mit dem zur Entnahme der Probe bestimmten Löffel gründlich durchmischt, um eine Sonderung nach der Größe der Partikelchen oder dem spezifischen Gewicht und dadurch bedingte Ungleichmäßigkeit in der chemischen Zusammensetzung verschiedener Proben zu vermeiden. Die Einhaltung einer einheitlichen Korngröße war insofern von Bedeutung, als es sich bei den verschiedenen Reaktionen um Oberflächenreaktionen handelt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die in der Zeiteinheit zum Umsatz gebrachte Menge proportional der Oberfläche ist. Wenn daher vergleichende Untersuchungen über die Wirkung eines und desselben Mediums auf Schmelzen verschiedener Zusammensetzung oder verschiedener Medien auf die gleiche Schmelze angestellt werden sollten, war es nötig, bei allen Versuchen die gleiche Korngröße anzuwenden.

Auf Seite 36 ist davon gesprochen worden, daß sich unter Berücksichtigung der verschiedenen Gefüge-Bestandteile für

Schmelzen von 0—15,58% P eine Zusammensetzung aus Mischkristall Eisen-Phosphor, freiem Phosphid und im Eutektikum enthaltenen Phosphid ergibt. Zur Ergänzung der im vorstehenden gegebenen metallographischen Charakteristik der einzelnen Schmelzen sei in folgender Tabelle ihre Zusammensetzung angegeben, wobei in der horizontalen Spalte 1 der gesättigte Mischkristall mit 1,7% P und in der horizontalen Spalte 2 der gesättigte Mischkristall mit 1% P angenommen ist:

Schm.	P-Gehalt	Fr. Phosphid	i. Eut. enth. Phosphid	i. Eut. enth. Mischkr.	primär ausgesch. Mischkr.
I	15,49%	98,328%	1,024%	0,648%	———
		98,328%	1,055%	0,617%	———
II	15,158%	92,1575%	4,8927%	3,0398%	———
		92,1575%	4,9486%	2,8939%	———
III	14,717%	83,96%	9,823%	6,217%	———
		83,96%	10,121%	5,919%	———
IV	14,66%	82,44%	10,754%	6,806%	———
		82,44%	11,08%	6,48%	———
V	14,165%	73,70%	16,106%	10,194%	———
		73,70%	16,5953%	9,7047%	———
VI	12,47%	42,149%	35,400%	22,406%	———
		42,149%	36,476%	21,330%	———
VII	10,04%	———	60,0863%	38,0314%	1,8823%
		———	61,9122%	36,2057%	1,8823%
VIII	6,63%	———	35,5186%	22,4814%	42,00%
		———	36,598%	21,403%	42,00%
IX	——	zu den Versuchen nicht verwandt worden			
X	1,89%	———	1,3693%	0,8667%	97,764%
		———	1,4109%	0,8251%	97,764%

D. Analytische Verfahren.

Die Phosphorbestimmung wurde nach der Methode von Woy[40]) durch Fällen der Phosphorsäure als Ammonphosphormolybdat vorgenommen. Eine eingewogene Menge der Schmelze wurde in 30%iger Salpetersäure oder in Königswasser gelöst, zur Trockene eingedampft und mit verdünnter HNO_3 auf-

[40]) Chem. Ztg. 21, 1897, 3. 442, 469; Treadwell 1913 S. 367.

genommen. Die erhaltene Lösung wurde mit 34%iger Ammonnitratlösung und 25%iger HNO_3 in einem von Woy in einer Tabelle für jeden Phosphorgehalt gegebenen Mengenverhältnis versetzt, zum beginnenden Sieden erhitzt, und die Fällung mit heißer 3%iger Ammoniummolybdatlösung durchgeführt. Da der Niederschlag leicht etwas von den in Lösung befindlichen Metallen aufnimmt, wurde er nach dem Abgießen der überstehenden klaren Flüssigkeit und Dekantieren mit heißer Waschflüssigkeit (200 g NH_4NO_3, 160 ccm HNO_3, 4 l Wasser) in 8%igem Ammoniak gelöst und die Fällung durch Zusatz von einigen ccm Ammonmolybdatlösung und heißer Salpetersäure nochmals vorgenommen. Der nunmehr reine Niederschlag wurde in einem Goochtiegel abfiltriert und nach dem Trocknen im Trockenschrank durch Einstellen in einen Nickeltiegel, dessen Boden zu schwacher Rotglut erhitzt war, schwach geglüht, wobei ein schwarzgrüner Rückstand von der Zusammensetzung 24 MoO_3-P_2O_5 entsteht, der 3,949% P_2O_5 bezw. 1,7254% P enthält.

Bei Schmelzen mit geringerem P-Gehalt und bei den Lösungsversuchen, bei denen nur ein Teil der angew. Lösung zur Analyse kam, wurde der schnelleren Durchführbarkeit wegen die Bestimmung des Phosphors durch Titration mit n/10 NaOH vorgenommen[41]). Der doppelt gefällte Niederschlag von Ammonphosphormolybdat wurde zur Entfernung etwaigen Eisens mit 1%iger HNO_3 und darauf zur Entfernung der Säure mit 1%iger KNO_3-Lösung ausgewaschen, in ein Becherglas gebracht und mit einem Ueberschuß an n/10 NaOH übergossen. Nach vollständiger Lösung wurde die überschüssige Natronlauge mit n/10 H_2SO_4 bei Anwendung von Phenolphtalein als Indikator zurücktitriert. 1 ccm n/10 NaOH entsprechen 0,0001349 g Phosphor.

Das Eisen wurde stets durch Titrieren mit einer $KMnO_4$-Lösung bestimmt, deren Titer mit reinem Fe_2O_3 eingestellt worden war. 1 ccm dieser Lösung entsprach 0,004255 g Eisen.

Die sonstigen analytischen Verfahren sind bei dem betreffenden Abschnitt angegeben.

---

[41]) Treadwell S. 500. Blair, Analysis of Iron and Steel, S. 104.

E. Löslichkeitsversuche mit Säuren und Metallsalzen.

Die chemischen Reaktionen des metallischen Eisens mit wässerigen Lösungen lassen sich auf das große Bestreben des Eisens zurückführen, in den Jonenzustand überzugehen. Eisen gehört in dieser Beziehung zu den unedleren Metallen. Es ist nicht nur in der Lage, aus einer Säure die Wasserstoffionen nach folgender Gleichung zu verdrängen:

$$Fe + 2\,H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H_2$$

sondern auch eine Reihe von Metallen aus ihren Salzen abzuscheiden. Es sind dies die Metalle, die in der Spannungsreihe der Elemente über Eisen stehen. Das elektrolytische Potential einiger Metalle in Bezug auf die Wasserstoffnormalelektrode ist in folgender aus Dr. Erich Müller[42]) entnommenen Tabelle niedergelegt:

$Fe \text{ ——— } Fe^{\cdot\cdot}$	$-0{,}43$	$Sn \text{ ——— } Sn^{\cdot\cdot}$	$-0{,}10$
$Cd \text{ ——— } Cd^{\cdot\cdot}$	$-0{,}40$	$H_2 \text{ ——— } 2\,H^{\cdot}$	$+0.00$
$Tl \text{ ——— } Tl^{\cdot}$	$-0{,}32$	$Cu \text{ ——— } Cu^{\cdot\cdot}$	$+0{,}34$
$Co \text{ ——— } Co^{\cdot\cdot}$	$-0{,}29$	$Ag \text{ ——— } Ag^{\cdot}$	$+0{,}80$
$Ni \text{ ——— } Ni^{\cdot\cdot}$	$-0{,}22$	$Hg \text{ ——— } Hg^{\cdot\cdot}$	$+0{,}86$
$Pb \text{ ——— } Pb^{\cdot\cdot}$	$-0{,}12$	$Au \text{ ——— } Au^{\cdot}$	$+1{,}5$

Nach dieser Tabelle wäre Eisen in der Lage, alle Metalle von Cadmium bis Gold aus ihren Lösungen auszuscheiden, was jedoch nur bedingt der Fall ist. Wenn Lösung eintritt, geht das Eisen im Allgemeinen in der Ferro-($Fe^{\cdot\cdot}$)Form in Lösung, bei einigen Metallen wie z. B. Silber und Gold, auch in der Ferri-($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$)Form, wobei das Mengenverhältnis der beiden Formen von der Konzentration und dem angewandten Ueberschuß der Metallösung abhängig ist.

Die folgenden Untersuchungen beschäftigen sich damit, festzustellen, wie sich Legierungen von Eisen mit Phosphor bis hinauf zu 15,6% Phosphor verdünnten Säuren und Salzlösungen gegenüber verhalten. Dabei wurde zunächst immer durch Zusammenschmelzen von Elektrolyteisen mit Ferrophosphor unter Stickstoffatmosphäre dargestelltes reines Eisen-

[42]) Dr. Erich Müller. Das Eisen und seine Verbindungen. Dresden und Leipzig 1917.

phosphid in den Bereich der Untersuchungen gezogen, denn wenn dieses Phosphid in Lösung geht, dann erübrigt sich die Ausdehnung des Verfahrens auf weniger Phosphor enthaltende Legierungen, da dann auch immer mit der Wahrscheinlichkeit gerechnet werden muß, daß wenigstens ein Teil des Phosphids in Lösung geht und nicht durch Rückstandsanalyse erfaßt werden kann. Es mußte bei Anwendung eines Lösungsmittels, das Eisenphosphid nicht angreift, jedoch immer mit in Betracht gezogen werden, daß die durch Einwirkung des Lösungsmittels auf Eisen oder in Eisen gelösten Phosphor entstehenden Reaktionsprodukte gegebenenfalls Anlaß zu weiteren Reaktionen geben, durch die auch Eisenphosphid in Lösung gebracht wird. Zum genauen Verständnis des Reaktionsverlaufes gehörte also nicht nur eine Kenntnis der zuletzt entstehenden Reaktionsprodukte, sondern auch sämtlicher Zwischenreaktionen.

a) Löslichkeitsversuche mit anorganischen und organischen Säuren.

Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf Eisen entsteht im allgemeinen Wasserstoff, während das Eisen in der Ferroform in Lösung geht. Eine Ausnahme machen lediglich Chlorsäure und Salpetersäure, indem die sauerstoffhaltigen Anionen ein sehr hohes Oxydationspotential aufweisen und den bei der Einwirkung der Säure auf das Metall entstehenden Wasserstoff oxydieren, wobei sie selbst in niedere Oxydationsstufen übergehen. Aus ClO_3^--Ionen bilden sich z. B. Cl^--Ionen, bei Anwendung von HNO_3 Ammoniak bezw. NH_4^+-Ionen, je nach der Konzentration der Säure und der Temperatur auch Stickoxyd und Stickoxydul. Das Eisen geht bei beiden Säuren in der Ferri-($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$)Form in Lösung.

Bei der Einwirkung von Säuren auf den in Eisen gelösten Phosphor kann Phosphorwasserstoff entstehen, indem der durch Einwirkung der Säure auf Eisen entstehende Wasserstoff in statu nascendi mit Phosphor zusammentrifft und sich in diesem sehr reaktionsfähigen Zustande mit ihm vereinigt. Dabei verhalten sich verschiedene Säuren verschieden. Bei der Anwendung

von Salpetersäure spielt deren oxydierende Wirkung eine Rolle, die das Entweichen des in Eisen gelösten Phosphors in Form von Phosphorwasserstoff z.T. verhindert. Nach Wittstock[43]) löst z. B. HNO_3 von der Dichte 1,2 Phosphor bei gelindem Erwärmen unter Entwicklung von NO und etwas N_2, nach Kraut auch N_2O unter gleichzeitiger Bildung von H_3PO_3 und H_3PO_4. Beim Abdampfen der Lösung wird die phosphorige Säure durch den Ueberschuß der Salpetersäure unter Entwicklung von NO vollständig in Phosphorsäure verwandelt. Wie sich verdünnte Salpetersäure verhält, ist aus der Literatur nicht zu ersehen.

Wässrige Säuren wirken im allgemeinen auf Eisenphosphid, falls dieses überhaupt angegriffen wird, in dem Sinne ein, daß Phosphorwasserstoff entsteht[44]); bei Anwendung von HNO_3 und HClO entstehen Orthophosphate.

Bei den mit verschiedenen Legierungen des Eisens mit Phosphor vorgenommenen Versuchen kamen sowohl anorganische, als auch organische Säuren in Anwendung und zwar wurden HCl, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH und HCOOH gewählt. Die beiden letzten Säuren besitzen bei gleichen Konzentrationsverhältnissen eine geringere Wasserstoffionenkonzentration; die Reaktion des Ersatzes der $H^{\cdot}$-Ionen durch $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen findet also statt, jedoch mit viel geringerer Reaktionsgeschwindigkeit als bei den stärkeren Mineralsäuren.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß je 0,5 g des feingepulverten zur Untersuchung gelangenden Materials mit 100 ccm Säure im verschlossenen Rundkolben angesetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Nach Ablauf einer gewissen Zeit wurde abfiltriert, das Filtrat zunächst zur Entfernung gelösten Phosphorwasserstoffs aufgekocht, die Ferroionen und eventuell gelöste phosphorige Säure durch Zusatz von rauchender Salpetersäure aufoxydiert und eingedampft, wonach Eisen und Phosphor nach der gewöhnlichen Methode bestimmt wurden. Das Filter wurde möglichst von dem darauf verbliebenen Rückstand befreit, in einem Porzellantiegel verascht und die Asche mit dem Rückstand zur Bestimmung des im Rückstand verbliebenen Eisens und Phosphors in

[43]) Wittstock, Berliner Jahrbuch 33, II, 142.

[44]) R. Lüppke, Zeitschrift für physikalischen und chemischen Unterricht 3.280; Chem. Zentralblatt 1890 II 642.

Königswasser gelöst. Bei den Versuchen, bei denen es darauf ankam, die Menge des Rückstandes gewichtmäßig zu erfassen, geschah das Filtrieren in einem bei 110—120° gewichtskonstant getrockneten Goochtiegel, der mit dem Rückstand ebenfalls wieder bis zur Gewichtskonstanz bei der gleichen Temperatur im Trockenofen gehalten wurde.

Um das Verhalten von Eisenphosphat gegenüber anorganischen und organischen Säuren festzustellen, wurden zunächst einige Vorversuche angestellt. Es stellte sich dabei heraus, daß bei den angegebenen Konzentrationsverhältnissen das Eisenphosphat sich in den Mineralsäuren vollkommen, in den organischen Säuren jedoch nur zu einem und zwar geringeren Teile löst. Bei Behandlung des auf dem Filter zurückgebliebenen Rückstandes mit dem gleichen Volumen neuer Säure ging derselbe Teil an Phosphor in Lösung, so daß man es hier also nicht mit dem eventuell möglichen Vorliegen zweier verschiedener Formen des Phosphors zu tun hat, sondern mit dem geringeren Lösungsvermögen der organischen Säuren gegenüber den Mineralsäuren.

Die Versuchsergebnisse der Lösungsversuche mit Eisen-Phosphorschmelzen sind in umstehender Zahlentafel niedergelegt.

Bei den Lösungsversuchen mit Säuren zeigt es sich, daß der Rückstand mehr Phosphor enthält, als der Zusammensetzung Fe_3P entspricht. In Spalte 12 der vorstehenden Tabelle ist das Verhältnis Eisen : Phosphor im Rückstand angegeben, in Spalte 13 der Prozentgehalt an Phosphor, wobei eine Zusammensetzung des Rückstandes nur aus Phosphor und Eisen angenommen ist. Die eventuelle Anwesenheit anderer Stoffe, wie Sauerstoff oder Chlor ist nicht berücksichtigt, so daß die in Spalte 13 angegebenen Zahlen nur unter der Voraussetzung Gültigkeit haben, daß der Rückstand reine Phosphide des Eisens enthält.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß mit wachsender Reaktionsdauer und fortschreitender Auflösung der Schmelze der Gehalt an Phosphor im Rückstand zunimmt und zwar bei Anwendung sämtlicher Säuren. Doch treten zwischen den einzelnen Säuren Verschiedenheiten auf, indem z. B. bei Anwendung von Schwefelsäure und Salpetersäure der Rückstand viel rascher dem phosphorreicheren Produkt zustrebt, als bei Anwendung von Salzsäure.

Versuch	Schm.	% P	Einwage g	Säure	Versuchsdauer Stde.	Gefunden g Fe
6	IV	14,66	0,4855	1%.HCl	24	0,04154
15	IV	14,66	0,4988	1%.HCl	48	0,08896
16	IV	14,66	0,5014	1%.HCl	72	0,12354
13	IV	14,66	0,5002	1%.HCl	96	0,1349
7	IV	14,66	0,4979	1%.HCl	144	0,1491
8	IV	14,66	0,5022	1%.HCl	216	0,22685
14	IV	14,66	0,4878	1%.HCl	336	0,31524
9	IV	14,66	0,4972	1%.H_2SO_4	24	0,07029
11	IV	14,66	0,4928	1%.H_2SO_4	144	0,2420
10	IV	14,66	0,4972	1%.HNO_3	24	0,12727
12	IV	14,66	0,5012	1%.HNO_3	144	0,3904
18	V	14,165	0,4996	15%.HCl	16	0,0362
17	V	14,165	0,4977	1%.HCl	24	0,049
19	V	14,165	0,5002	1%.HCl	48	0,14558
20	V	14,165	0,4952	1%.HCl	336	0,31938
1	VIII	6,63	0,5031	1%.HCl	240	0,4388
2	VIII	6,63	0,5070	1%.H_2SO_4	240	0,4547
3	VIII	6,63	0,5049	1%.HNO_3	240	0,44943
4	VIII	6,63	0,4983	5.45%.CH_3COOH	240	0,34932
5	VIII	6,63	0,4996	2,36%.HCOOH	240	0,3930

Die Erscheinung, daß im Rückstand mehr Phosphor nachgewiesen werden kann, als der Zusammensetzung Fe_3P entspricht, kann nur dadurch erklärt werden, daß die Schmelze eine phosphorreichere Verbindung des Eisens mit Phosphor, nämlich Eisenphosphat, enthält.

Um die auftretenden Verhältnisse klar zu sehen, wurde bei einer Reihe der in vorstehender Tabelle zusammengestellten Versuche der Rückstand vor dem Aufschluß in Königswasser in einem gewogenen Goochtiegel abfiltriert, bei 110—120° C. getrocknet und gewogen. Entsprach das Gewicht des Rückstandes

i. Filtrat g P	Gef. im Rückstand g Fe	Rückstand g P	Verlust an P	Verhältn. P : Fe *) i. Rückst.	% P im Rückst.	Insgs. gef. plus Verl. an P
0,00068	0,37275	0,06896	0,00155	0,1850	15,61	0,4855
0,00384	0,33717	0,0690	0,00028	0,19998	16,988	0,49889
0,00394	0,3024	0,06552	0,00405	0,21667	17,808	0,49945
0,0037	0,2918	0,06512	0,0045	0,22316	18,245	0,50022
0,0031	0,2758	0,06445	0,00544	0,23365	18,94	0,49793
0,00426	0,20235	0,06266	0,00653	0,30976	23,644	0,50265
0,01152	0,09798	0,03594	0,02321	0,3668	26,837	0,48389
0,00295	0,35471	0,06418	0,00576	0,18094	15,321	0,49213
0,00724	0,1779	0,04503	0,01997	0,25312	20,199	0,49214
0,00725	0,2974	0,06524	0,00040	0,2194	17,99	0,49756
0,01564	0,0352	0,04496	0,01241	1,2773	56,0875	0,49861
0,0015	0,39192	0,06530	0,00409	0,1666	14,282	0,49901
0,00138	0,3770	0,06855	0,00057	0,18183	15,385	0,4965
0,00569	0,2838	0,06486	0,00028	0,22894	18,603	0,50021
0,01252	0,10638	0,03815	0,01948	0,35862	26,396	0,4959
0,0069	0,0309	0,01305	0,0134	0,4194	29,693	0,50365
0,0176	0,0180	0,0162	———	0,9000	47,37	0,5065
0,0051	0,02343	0,01738	0,0110	0,7418	42,598	0,5063
0,0067	0,1160	0,0273	———	0,58881	37,033	0,4993
0,0058	0,0735	0,0276	———	0,3755	27,30	0,4999

der gefundenen Menge Eisen plus Phosphor, so lag ein reines Phosphid des Eisens vor; war das Gewicht des Rückstandes größer, so mußte sich eine Phosphor enthaltende Verbindung in sekundärer oder tertiärer Reaktion gebildet haben. Die gefundenen Werte sind in folgender Aufstellung zusammengestellt:

*) Das Verhältnis P : Fe im Rückstand ist angegeben, um einen Vergleich mit dem Verhältnis P : Fe im Fe P = 0,18455 zu haben.

Versuch	Gew. d. Rückst.	Durch die Analyse im Rückst. gefunden		
		g Fe + P	g Fe	g P
15. HCl/24 h.	0,4141	0,40617	0,33717	0,06900
16. HCl/72 h.	0,3854	0,36792	0,30240	0,06552
13. HCl/96 h.	0,3723	0,35692	0,29180	0,06512
8. HCl/216 h.	0,2893	0,26501	0,20235	0,06266
14. HCl/330 h.	0,1860	0,13392	0,09798	0,03594
18. HCl/16 h.	0,4651	0,45722	0,39192	0,06530
17. HCl/24 h.	0,4472	0,44555	0,37700	0,06855
19. HCl/48 h.	0,3606	0,34866	0,28380	0,06486
20. HCl/336 h.	0,2004	0,14453	0,10638	0,03815
11. H_2SO_4/144 h.	0,2606	0,22293	0,17790	0,04503
21. H_2SO_4/456 h.	0,1758	0,10302	0,0867	0,01632

Spalte 2 enthält das Gewicht des Rückstandes, Spalte 3—5 die sich aus der Analyse ergebenden Werte für die Summe Eisen + Phosphor sowie jeden einzelnen Bestandteil für sich. In Spalte 6 ist die Gewichtsmenge Phosphor angegeben, die der gefundenen Menge Eisen (in Spalte 4) entsprechend der Formel Fe_3P entspricht und in Spalte 7 die über diese Menge hinausgehende Gewichtsmenge Phosphor im Rückstand. Spalte 8 enthält das durch Abzug der gefundenen Summe Eisen + Phosphor vom Gewicht des Rückstandes sich ergebende Mehrgewicht des Rückstandes.

Aus der Aufstellung sind gewisse Gesetzmäßigkeiten zu erkennen. Das Mehrgewicht des Rückstandes bewegt sich bei Anwendung von HCl und bei kurzer Versuchsdauer auf der gleichen Höhe oder nur wenig über dem Mehrgewicht des Phosphors im Rückstand, um bei längerer Versuchsdauer zu steigen. Während bei Versuch 15 das Verhältnis noch 1,1748 beträgt, steigt es über 1,6145 bezw. 1,365 (Versuch 16 und 13) zu 2,916 bei Versuch 14. Die entsprechenden Verhältniszahlen bei der zweiten Versuchsreihe sind 0,9567 und 3,0167 (Versuch 19 und 20). Bei Versuch 18 und 17 liegt die im Rückstand gefundene Menge Phosphor unter der der Zusammensetzung Fe_3P entsprechenden Menge. Bei Anwendung von Schwefel-

Der Formel Fe_3P entspr. Menge P	Mehrgew. an P im Rückstand	Mehrgew. des Rückst.
0,06225	0,00675	0,00793
0,055808	0,009712	0,01568
0,053852	0,011268	0,01538
0,03734	0,02532	0,02429
0,01808	0,01786	0,05208
0,07233	—0,00703	0,00788
0,06958	—0,00103	0,00165
0,052375	0,01248	0,01194
0,01963	0,01852	0,05587
0,03283	0,01220	0,03767
0,01600	0,00032	0,07278

säure ist das Verhältnis Mehrgewicht des Rückstandes: Mehrgewicht des Phosphors im Rückstande ebenfalls mit wachsender Versuchsdauer im Steigen begriffen und zwar unverhältnismäßig stark.

Diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, daß sich mit fortschreitender Auflösung der Schmelze eine phosphorhaltige Verbindung bildet, die eventuell auch Eisen als Kation enthält. Das im Rückstand gefundene Eisen braucht also nicht dem Gehalt des Rückstandes an Fe_3P entsprechen, sondern kann dieses als Kation gebundene Eisen enthalten. Darauf weisen Versuch 18 und 19 hin, bei denen einerseits der Rückstand weniger Phosphor enthält als dem in ihm gefundenen Eisen unter Zugrundelegung der Zusammensetzung Fe_3P entspricht, und andererseits der Rückstand ein Mehrgewicht gegenüber der gefundenen Summe Eisen + Phosphor aufweist, was nur durch Eintritt eines anderen Elementes — Sauerstoff oder Chlor, eventuell auch Wasserstoff — in ihn erklärt werden kann. Ein Teil des Eisens muß also in anderer Form als Fe_3P gebunden sein. Bei Versuch 18 ist dieser Teil größer, und infolgedessen auch das Mehrgewicht des Rückstandes als bei Versuch 17. Die Tatsache, daß bei Versuch 19 und 20 im Rückstand ein Ueberschuß an Phosphor gefunden worden ist, schließt nicht aus, daß

auch hier ein Teil des Eisens am Aufbau einer unlöslichen oder schwer löslichen Phosphor enthaltenden Verbindung beteiligt ist.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung scheint sich während des Reaktionsverlaufes zu ändern. Eine gewisse Uebereinstimmung ist nur bei den Versuchen mit der längsten Reaktionsdauer, Versuch 14 und 20, festzustellen, bei denen etwa 18 mg überschüssiger Phosphor im Rückstand etwa 53—54 mg Mehrgewicht des Rückstandes entsprechen. Der Reaktionsverlauf scheint also der Bildung eines Endproduktes von bestimmter Zusammensetzung zuzustreben.

Es wurde darauf verzichtet, die näheren Verhältnisse aufzuklären, da voraussichtlich durch Oxydation Eisenphosphat entstanden war. So viel steht fest, daß kein höheres Phosphid des Eisens vorliegt, sondern eine Eisen und Phosphor enthaltende Verbindung nach Art eines Salzes oder dessen Hydrat, oder eine sonstige Phosphor enthaltende Komplexverbindung. Mit der Klärung des gestellten Problems hat diese Frage auch insofern nichts zu tun, als durch die Versuche einwandfrei nachgewiesen ist, daß sowohl anorganische als auch organische Säuren Eisenphosphid Fe_3P in Lösung bringen, auf diese Art und Weise also eine Trennung von gelöstem Phosphor und Fe_3P nicht herbeizuführen ist. Versuche, den in Eisen gelösten Phosphor durch Auffangen des bei der Behandlung mit verdünnten Säuren entweichenden Phosphorwasserstoff zu bestimmen, haben nur dann Wert, wenn es sich um die Trennung dieses gelösten Phosphors von Phosphatphosphor handelt. Phosphidphosphor entweicht unter normalen Bedingungen bei der Behandlung mit verdünnten Säuren teilweise als Phosphorwasserstoff, der eine Bestimmung des aus dem als Phosphid gelösten Phosphor herrührenden Phosphorwasserstoff für sich unmöglich macht. Ein Verfahren wäre eventuell gegeben, wenn es durch Wahl einer bestimmten Versuchsanordnung gelingen sollte, den aus dem freien Eisenphosphid herrührenden Phosphorwasserstoff in Lösung zu halten und so den aus dem gelösten Phosphor herrührenden Phosphorwasserstoff für sich zu bestimmen. Näheres darüber siehe Abschnitt g.

b) Löslichkeitsversuche mit Quecksilberchlorid ($HgCl_2$)

1. Allgemeines.

Die Vorarbeiten für die Untersuchungen mit Quecksilberchlorid sind durch die Arbeit von R. Schmidt gegeben.

$HgCl_2$ wirkt infolge seiner höheren Stellung in der Spannungsreihe der Elemente auf Eisen in dem Sinne ein, daß Eisenionen in Lösung gehen und dafür Quecksilberionen entladen werden, bezw. aus dem zweiwertigen in den einwertigen Zustand übergehen:

$$2\ HgCl_2 + Fe = FeCl_2 + Hg_2Cl_2$$

oder in Ionengleichung ausgedrückt:

$$2\ Hg^{\cdot\cdot} + 4\ Cl^{\cdot} + Fe = Fe^{\cdot\cdot} + 2\ Cl^{\cdot} + Hg_2Cl_2$$

Es geht daher das Eisen in Lösung, während sich eine der obigen Gleichung entsprechende Menge Quecksilber in Form von Merkurochlorid (Kalomel) unlöslich ausscheidet.

Der in Eisen gelöste Phosphor soll dabei ebenfalls nach folgenden Gleichungen umgesetzt werden:

$$3\ HgCl_2 + P = PCl_3 + 3\ HgCl$$

$$PCl_3 + 3\ H_2O = H_3PO_3 + 3\ HCl$$

während Eisenphosphid Fe_2P bezw. Fe_3P unangegriffen bleiben soll.

Die lösende Wirkung einer Quecksilberchloridlösung auf Eisen ist in der Literatur mehrfach erwähnt. Nach Damour[45]) löst eine Quecksilberchloridlösung Eisen ohne vorherige Zerkleinerung. Die Untersuchungen von Campbell und Babcock sind bereits im theoretischen Teil erwähnt. (Siehe Seite 17).

Wenn der Umsatz einer Eisen, Phosphor und Eisenphosphid enthaltenden Legierung wirklich in dem Sinne von statten ginge, daß Eisen und Phosphor als Eisenchlorid bezw. Phosphorsäure in Lösung gehen, während Eisenphosphid unangegriffen zurückbleibt, und durch Rückstandsanalyse erfaßt werden kann, so wäre die gestellte Aufgabe gelöst. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse weit verwickelter, indem neben der primären Reaktion sekundäre und tertiäre Reaktionen eine Rolle spielen. Eine Reihe von Vorversuchen wies darauf hin, daß auch Eisenphosphid angegriffen wird, während der Phosphor lange nicht vollkommen in Lösung geht, sondern in anderer Form im Rückstand verbleibt. Bei einer 14,717% P enthaltenden Schmelze, die nach dem Eisen-Phosphordiagramm 93,783% Fe_3P neben 6,217% Mischkristallen mit 1,7% P enthält, wurden 93,05% des Gesamteisens in Lösung gefunden, gegenüber 42,402% des Gesamtphosphors (Versuch 19). Um die im Reaktionsgemisch stattfindenden Vorgänge zu studieren, mußten zunächst alle Möglichkeiten theoretisch in Erwägung gezogen werden.

[45]) Boussignault. Comt. rend. 66. 1868. S. 873.

Als primäre Reaktion ist ohne Zweifel die Einwirkung von $HgCl_2$-Lösung auf Eisen und Phosphor zu betrachten, wie sie durch obige Gleichungen dargestellt ist.

Daß bei dieser Umsetzung Salzsäure entsteht, ist daran zu erkennen, daß die Lösung stark sauer reagiert. Die Bildung von Phosphorwasserstoff ist bereits von Schmidt bei seinen Arbeiten beobachtet worden, und wurde von ihm als Ursache eines Phosphorverlustes bei der Phosphorbilanz betrachtet. Phosphorwasserstoff sollte eigentlich auf Quecksilberchlorid unter Bildung von $3\ HgCl_2$-Hg_3P_2-$3\ H_2O$ weiter reagieren[46/47]. Ob dies geschieht, konnte experimentell nicht untersucht werden, ist jedoch trotz des von Schmidt außen beobachteten Auftretens von Phosphorwasserstoff nicht ausgeschlossen.

Damit wären die sekundären, tertiären und weiteren Reaktionen gekennzeichnet, die aus der primären Einwirkung von $HgCl_2$-Lösung auf Eisen und Phosphor folgen.

Es sind nun noch weitere primäre Reaktionen möglich, die nach anderen Richtungen verlaufen. Nach Boullay[48]) bildet Phosphor beim Erwärmen mit der wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid Quecksilberphosphid, Phosphorsäure und Salzsäure. Die Phosphide der Schwermetalle werden nur von starken Säuren und teilweise erst beim Erwärmen unter Bildung von Phosphorwasserstoff zersetzt, so daß die Anwesenheit einer geringen Menge Salzsäure das Verbleiben von Quecksilberphosphid im Rückstand nicht beeinflußt.

Das Endergebnis der gesamten Umsetzung unter Berücksichtigung sämtlicher möglichen Reaktionen kann nun folgendes sein:

Im Filtrat befinden sich Eisen, Phosphorsäure, eventuell auch phosphorige Säure und das überschüssige Quecksilberchlorid.

Im verbleibenden Rückstand befindet sich Merkurochlorid (Kalomel), unter der Voraussetzung, daß Eisenphosphid nicht umgesetzt wird, das gesamte Eisenphosphid, Quecksilberphosphid bezw. sein Komplex mit $HgCl_2$ und der geringen Löslichkeit in schwach sauren Medien entsprechend, Eisenphosphat und Quecksilberphosphat bezw. Phosphit.

Ein Teil des Phosphors könnte gegebenenfalls als Phosphorwasserstoff entwichen sein.

46/47) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Ch. Bd. I, III, S. 58, 1911.
48) Gmelin-Kraut, Hdb. d. anorg. Ch. Bd. V, II, S. 668.

Eisen- und Quecksilberphosphat sind nun in einer heißen NH_4Cl-Lösung sehr leicht löslich[49]) und können daher durch Kochen mit einer Lösung von Salmiak, die auf 0,1 g P zirka 12 g NH_4Cl enthält, aus dem Rückstand entfernt und bestimmt werden. Der Rückstand enthält dann nur noch die Phosphide des Eisens und eventuell auch des Quecksilbers unter der Voraussetzung, daß Eisenphosphid von $HgCl_2$-Lösung nicht angegriffen wird. Der nach dem Aufschluß des Rückstandes mit Königswasser gefundene Phosphor müßte, falls kein Quecksilberphosphid im Rückstand verblieben ist, der Menge Eisen im Rückstand entsprechen, die einer der für Verbindungen von Eisen und Phosphor bekannten Formeln Fe_2P, Fe_3P, Fe_2P_3 usw. entsprechen. In diesem Falle hat man es mit einer einzigen Verbindung zu tun. Sollte das Verhältnis ein anderes sein, so könnten zwei Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung oder auch im Rückstand verbliebenes Quecksilberphosphid vorliegen.

Um diese Frage einwandfrei zu klären, wurden eine Reihe von systematischen Versuchen vorgenommen, die im folgenden Abschnitt beschrieben sind.

2. Versuchsergebnisse.

Die vorgenommenen Versuche beschäftigen sich damit, festzustellen, ob die voranstehenden theoretischen Erwägungen den tatsächlich stattgefundenen Vorgängen entsprechen.

Als Ausgangsstoff wurde Schmelze I und III mit 15,49 bezw. 14,717% Phosphor genommen. Schmelze I besteht praktisch fast vollkommen aus Fe_3P, das, falls es von $HgCl_9$-Lösung nicht zersetzt wird, als Lösungsrückstand verbleiben müßte.

Zur Untersuchung wurden jeweils 0,5 g der zerkleinerten Schmelze in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben mit 10 g festem $HgCl_2$ und 100 ccm Wasser angesetzt. Die zum Umsatz nach den unter Abschnitt 1 angegebenen Gleichungen erforderliche Menge $HgCl_2$ beträgt für 0,5 g Schmelze mit 15% P rund 6 g. Bei Verwendung von 10 g ist etwa ein Ueberschuß von 66% in Anwendung gebracht worden, der sich bei phosphorärmeren Schmelzen noch vergrößert (bei 100% Eisen etwa 103% Ueberschuß). Dieser Ueberschuß ist notwendig, damit die Umsetzung quantitativ verläuft. Bei Vorversuchen, die mit geringeren

49) Nach Trommsdorf, N. Tr. 17 (1829) I S. 263 löst sich 1 Tl. $Hg_3(PO_4)_2$ völlig in der heißen Lösung von 6 Tln. NH_4Cl.

Mengen $HgCl_2$ vorgenommen wurden, war alles $HgCl_2$ bis auf Spuren aus der Lösung verschwunden, die Umsetzung der Schmelze jedoch nicht beendet. Das im Erlenmeyerkolben befindliche Reaktionsgemisch wurde von Zeit zu Zeit etwas umgeschüttelt, um ein Einschließen der zur Umsetzung gelangenden Partikelchen der Schmelze durch ausfällendes Kalomel und dadurch bedingtes Herausziehen aus dem Reaktionsverlauf zu verhindern.

Die Menge der umgesetzten Schmelze hängt natürlich sehr stark von der Zeit ab, während der die Einwirkung der $HgCl_2$-Lösung stattfindet. Selbst reines Elektrolyteisen setzt sich nicht in kurzer Zeit, sondern erst nach einem Zeitraum von mehreren Tagen vollständig um, so daß, falls Fe_3P ebenfalls angegriffen wird, der Unterschied in den Umsetzungsgeschwindigkeiten von reinem Eisen oder einer festen Lösung von Phosphor in Eisen und Eisenphosphid nicht so groß sein dürfte, um ihn zu einem Trennungsverfahren von Eisen und Eisenphosphid zu verwenden. Die entsprechenden Angaben sind in folgender Tabelle enthalten:

Vers.	P-Gehalt d. Schm.	Einwage g	Vers. Temp.	Dauer d. Vers.	i. Filtrat gefund Fe g = % d. Ein.	
1	0% (El.eis.)	0,5019	22—24°	24 St.	0,476496	94,937
2	0% „	0,5034	20—24°	24 St.	0,4779	94,937
3	0% „	0,3207	22—23°	50 St.	0,31325	97,676
4	0% „	0,5008	22—24°	60 St.	0,49645	99,132
7	14,717%	0,5021	21—23°	24 St.	0,31325	62,39
5	14,717%	0,5038	25°	48 St.	0,3684	73,12
6	14,717%	0,5025	26°	48 St.	0,57502	74,63
8	14,717%	0,5010	23°	65 St.	0,361784	72,212
19	14,717%	0,5004	23—25°	125 St.	0,39708	79,352
20	14,717%	0,5005	23—25°	125 St.	0,40192	80,22
9	15,49%	0,4999	23°	24 St.	0,3309	66,194
10	15,49%	0,5016	22—23°	24 St.	0,33752	67,287
11	15,49%	0,5056	22°	24 St.	0,35737	70,681
12	15,49%	0,5062	22°	24 St.	0,34944	69,032
13	15,49%	0,5019	22° (10 St. 30°)	50 St.	0,4127	82,23
14	15,49%	0,4999	21—23° (10 St. 30°)	50 St.	0,4059	81,297
15	15,49%	0,5004	22—25°	480 St.	0,4059	81,116
16	15,49%	0,5028	22—25°	480 St.	0,41692	82,90

Um den Einfluß der Temperatur zu untersuchen, wurden mehrere Proben bei Zimmertemperatur und bei einer Temperatur von 85—90° C angesetzt und 24 Stunden lang belassen. Die Versuchsergebnisse sind folgende:

Vers.	P-Gehalt d. Schm.	Einwage g	Vers. Temp.	Dauer d. Vers.	i. Filtrat gefund. Fe g = % d. Ein.	
10	15,49%	0,5016	22—23°	24 St.	0,33752	67,287
12	15,49%	0,5062	22°	24 St.	0,34944	69,032
17	15,49%	0,4991	85—90°	24 St.	0,41693	83,536
18	15,49%	0,5037	85—90°	48 St.	0,42955	85,280

Es zeigt sich, daß die Temperatur, bei welcher die Einwirkung von Quecksilberchlorid stattfindet, einen erheblichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

Ueber den Einfluß der Korngröße des angewandten Materials ist bereits gesprochen worden. Die Konzentrationen der $HgCl_2$-Lösung spielt nur insofern eine Rolle, als, falls der $HgCl_2$-Gehalt die zum Umsatz der angewandten Menge Schmelze theoretisch notwendige Menge unterschreitet, der Umsatz nach dem Verbrauch des $HgCl_2$ aufhört. Im übrigen wurde, wie bereits betont, immer so viel $HgCl_2$ angewandt, daß festes $HgCl_2$ als Bodenkörper übrigblieb und sich die Lösung nach dem Abscheiden des in ihr enthaltenen $HgCl_2$ als Hg_2Cl_2 aus diesem Bodenkörper ergänzen konnte.

Bei den bisherigen Versuchen ist immer nur die Menge Eisen angegeben worden, die im Filtrat als $FeCl_2$ oder $FeCl_3$, eventuell auch $Fe_3(PO_4)_2$ enthalten war. Um nun Aufschluß über das Verbleiben des restlichen Phosphors zu erhalten, wurden Gesamtanalysen ausgeführt, die zu einer Eisen- und Phosphorbilanz führten. Im Filtrat wurde nach Entfernen des Quecksilbers durch Fällen mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung Eisen und Phosphor mittels Titrieren mit Kaliumpermanganat bezw. Fällen als Ammonphosphormolybdat mit nachfolgendem Titrieren des entstandenen Niederschlags mit n/10 NaOH bestimmt. Der Rückstand wurde mit einer Lösung von 10 g Ammoniumchlorid in 100 ccm Wasser eine viertel Stunde lang aufgekocht, um in ihm enthaltenes Eisen- bezw. Quecksilberphosphat in Lösung zu bringen, das Quecksilber durch Einleiten von H_2S gefällt und das in Lösung gegangene Eisen und der Phosphor nach derselben Methode bestimmt. Der nach

dem Aufkochen mit NH_4Cl verbleibende weitere Rückstand wurde in Königswasser gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale bis zur Trockene eingedampft, in verdünnter (1—2%iger) HNO_3 wieder aufgenommen und nach dem Abscheiden des Quecksilbers das in ihm enthaltene Fe und der P bestimmt. Die Eisenbestimmung wurde immer so vorgenommen, daß das Fe mit NH_3 gefällt und der abfiltrierte Niederschlag von Eisenhydroxyd in 20—30 ccm verdünnter HCl (1 : 1) wieder gelöst wurde, um die Einwirkung anderer in der Lösung enthaltener Stoffe auf die Kaliumpermanganatlösung zu vermeiden und die Erkennung des Endpunktes der Reaktion beim Titrieren zu erleichtern.

Die folgenden, bei Zimmertemperatur vorgenommenen Versuche lassen die auftretenden Verhältnisse erkennen:

Vers.	P-Gehalt d. Schm.	Einwage	Die Einwage enth. g Fe	g P	Temp.	Zeit
19	14,717%	0,5004	0,42676	0,07364	23—24°	125 St.
20	14,717%	0,5005	0,42684	0,07366	23—24°	125 St.

Bei der Berechnung einer Schmelze mit 14,717% P aus dem Eisen-Phosphordiagramm ergibt sich eine Zusammensetzung aus 83,96% Eisenphosphid und 16,04% Eutektikum. Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Eutektikums ergibt sich eine Gesamtzusammensetzung aus 93,7827% Eisenphosphid Fe_3P und 6,2173% Mischkristallen Eisen-Phosphor mit einem Phosphorgehalt von 1,7%. Wenn also Fe_3P von Quecksilberchlorid nicht umgesetzt würde, so dürften sich im Filtrat nur 6,111605% Eisen (auf die Gesamtmenge bezogen) und 0,105695 Prozent Phosphor nachweisen lassen. In Wirklichkeit beträgt die im Filtrat nachgewiesene Menge Eisen und Phosphor weit mehr, je nach der Dauer des Versuches von 62,39% Fe (Vers. 7) bis 80,22% Fe (Versuch 20) und 6,293% P (Versuch 20). Das Eisen und der Phosphor, die sich in dem Ammoniumchloridauszug befanden, sind ebenfalls als umgesetzt zu betrachten, so daß sich bei Versuch 19 die Gesamtmenge des umgesetzten Eisens auf 81,468% beläuft, die des umgesetzten Phosphors auf 13,259%, während bei Versuch 20 die entsprechenden

Zahlen 82,159% Fe und 7,486% P betragen. Der Unterschied der beiden Zahlen für Phosphor mag daher rühren, daß bei Versuch 20 Phosphor in größerem Maße als bei Versuch 19 im Rückstand als im Wasser bezw. in Quecksilberchloridlösung und Ammoniumchloridlösung unlösbares Quecksilberphosphid zurückgeblieben ist und erst bei dem Königswasseraufschluß erfaßt wurde. Dieser Phosphor ist ebenfalls als umgesetzt zu betrachten, da eine Bindung an Eisen als Eisenphosphid wegen der im Rückstand verbleibenden geringen Menge Eisen nicht in Frage kommt. Bei beiden Versuchen ist ein geringer Verlust an Phosphor festzustellen, der wohl als Phosphorwasserstoff entwichen ist. Die geringe Menge Eisen, die im Rückstand nachgewiesen werden konnte, rührt wohl daher, daß einzelne Körnchen des zur Umsetzung gelangenden Materials infolge

gef. im Filtrat		gef. im NH_4Cl Ausz.		gef. im Rückstand	
g Fe	g P	g Fe	g P	g Fe	g P
0,39708	0,03122	0,01059	0,0054	0,0225	0,03512
= 79,352%	= 6,239%	= 2,116%	= 1,079%	= 4,496%	= 7,018%
0,40192	0,0315	0,00971	0,00597	0,0159	0,03496
= 80,22%	= 6,293%	= 1,939%	= 1,193%	= 3,173%	= 6,984%

Einhüllung durch Quecksilberchlorür oder andere sich der Beobachtung entziehende Vorgänge nicht umgesetzt wurden. Bei einer Reihe von Versuchen waren einzelne größere Körnchen nach der Umsetzung im Reaktionsgemisch mit bloßem Auge erkennbar, was diese Vermutung stützt. Außerdem zeigen ja die Zahlen in Tabelle I, daß selbst bei äußerst langen Versuchszeiten (480 Stunden) die Umsetzung nicht quantitativ geworden ist. Daß dabei eine besondere chemische Bindungsart des Phosphors oder des Eisens eine Rolle spielt, ist nicht anzunehmen, denn sonst müßte die Umsetzung schon vorher Halt machen.

Die Schmelze mit 15,49% Phosphor nähert sich in ihrer Zusammensetzung schon mehr dem Maximalpunkt C im Eisen-Phosphor-Diagramm, welcher der Verbindung Fe_3P mit 15,58 Prozent P entspricht. Die Zahlen in Tabelle I zeigen, daß auch das in ihr enthaltene Eisen fast vollkommen in Lösung geht.

Als Ergebnis der angestellten Untersuchungen kann gefolgert werden, daß Eisenphosphid Fe_3P von einer Quecksilberchlorid-

lösung umgesetzt wird, wobei Eisen als $FeCl_2$ bezw. $FeCl_3$ und eventuell auch $Fe_3(PO_4)_2$ in Lösung geht, bis zu einem gewissen Grade auch als Phosphat im Rückstand verbleibt und erst durch den Ammoniumchloridauszug daraus entfernt werden kann, während Phosphor sich sowohl im Filtrat, als auch in dem in Ammoniumchlorid löslichen Teil des Rückstandes in Form von Phosphaten vorliegt. Ein Teil des Phosphors hinterbleibt als Quecksilberphosphid und wird erst durch den Aufschluß mit Königswasser erfaßt, während ein kleinerer Teil als Phosphorwasserstoff entweicht. Eine Trennungsmethode von Eisen und Phosphor in Form von Mischkristallen und Eisenphosphid nach dieser Methode ist daher nicht möglich, falls nicht durch Zusätze oder Variation der äußeren Verhältnisse ein anders gearteter Verlauf der Reaktion herbeigeführt werden kann.

Die Ergebnisse weichen insofern von den Versuchsergebnissen von Schmidt ab, als Schmidt bei Schmelzen fast gleicher Zusammensetzung im Filtrat nur wenige Prozent Eisen fand, Phosphor überhaupt nicht, und den Hauptteil des Eisens und Phosphors in dem nach dem Ammoniumchloridauszug verbleibenden Rückstand nachwies. Schmidt folgerte aus den Ergebnissen die Brauchbarkeit des Verfahrens zur Bestimmung von Fe_3P neben gelöstem Phosphor. Auf Grund dieser Differenzen wurden die Arbeitsmethoden Schmidts einer kritischen Betrachtung unterzogen:

Schmidt verwandte 0,5 g der Schmelze und versetzte diese mit 100 ccm einer gesättigten (angebl.) 15%igen Quecksilberchloridlösung. Die Löslichkeit beträgt bei Zimmertemperatur von 20^0 C jedoch nur 7,39 Tle $HgCl_2$ auf 100 Tle H_2O, so daß nicht 15 g $HgCl_2$ angewandt wurden, sondern nur 7,39 g, eine Menge, die die zum Umsatz von 0,5 g notwendige Menge nur wenig überschreitet. Ferner dehnte er die Versuchsdauer nur auf 24 Stunden aus und kühlte, so daß bei ungenügender Versuchsdauer auch die Umsetzungsgeschwindigkeit dadurch stark herabgesetzt wurde. Es wäre möglich, daß bei tieferen Temperaturen als Zimmertemperatur ein Punkt auftritt, wo Eisenphosphid nicht mehr umgesetzt wird, während Eisen in Lösung geht. Eine Nachprüfung dieser Möglichkeit durch Paralleluntersuchungen mit Elektrolyteisen hat Schmidt jedoch unterlassen, sie soll daher hier nachgeholt werden. Es wäre

nämlich leicht möglich, daß bei den Versuchsbedingungen, bei denen Schmidt gearbeitet hat, und die, wie z. B. die Bedingung betr. Korngröße, aus seiner Arbeit nicht zu entnehmen sind, auch reines Eisen nicht oder nur sehr langsam aufgelöst worden wäre.

Es ist oben betont worden, daß durch Zusätze, die die chemische Beschaffenheit des Reaktionsgemisches verändern oder durch Variation der äußeren Bedingungen eventuell ein Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens und des Eisenphosphids ausgeübt werden könnte, dergestalt, daß dadurch eine Trennungsmöglichkeit gegeben ist. Die folgenden Untersuchungen werden sich mit dieser Frage beschäftigen.

Bei den theoretischen Erwägungen wurde ausgesprochen, daß die bei der Reaktion des Quecksilberchlorids mit Phosphor entstehende Salzsäure den Verlauf der Gesamtreaktion beeinflussen könnte, indem sie auf Eisenphosphid lösend einwirkt, oder durch ihre Anwesenheit die Einwirkung des $HgCl_2$ auf Fe_3P katalytisch beeinflußt. Für die erste Annahme sprechen die bei den Löslichkeitsversuchen mit Säuren erhaltenen Versuchsergebnisse. Um über die hier vorliegenden Verhältnisse klar zu sehen, wurden eine Reihe von Versuchen vorgenommen, bei denen die Salzsäure im Augenblick des Entstehens neutralisiert wurde. Dies geschah durch Zusatz von Natriumacetat, umsetzt. In das Reaktionsgemisch wurden 5 g festes Natirumacetat eingebracht, dessen Löslichkeit in Wasser bezw. wässriger $HgCl_2$-Lösung so groß ist, daß sie sich in den 100 ccm Flüssigkeit vollkommen lösten. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit schwach rot, um später in braunrot überzugehen, wobei zugleich ein brauner Niederschlag ausfiel. Die Färbung rührt von der Bildung des komplexen Salzes einer Hexaacetatotriferribase her, die sich beim Zusammenbringen von Natriumacetat mit der Lösung eines Eisensalzes bildet (Weinland). Beim Kochen oder längeren Stehenlassen dieser roten Lösung mit überschüssiger Natriumacetatlösung fällt alles Eisen als Hydroxyd aus[50]). Der im Reaktionsgemisch auftretende braune Niederschlag ist daher als Eisenhydroxyd zu betrachten, das sich mit fortschreitender Lösung des Fe_3P durch die $HgCl_2$-Lösung bildet, wobei die beim Lösungsvorgang entstehenden Ferroionen durch die oxydierende Wirkung der $HgCl_2$-Lösung

[50]) Hoffmann, Lehrbuch der anorg. Chemie S. 617, 1920.

in Ferriionen übergeführt werden. Infolgedessen dürfte im Filtrat auch kein oder nur wenig Eisen zu erwarten sein. Die in folgender Aufstellung enthaltenen Versuchsergebnisse entsprechen dieser Erwägung:

Vers.	P-Gehalt d. Schm.	Einwage g	Die Einwage enth. g Fe	g P	Temp.	Zeit
30	14,717%	0,5006	0,42693	0,07367	12—14° 10 St. 22°	48 St.
29	14,717%	0,4992	0,42573	0,07347	12—14° 10 St. 21°	144 St.
23	14,717%	0,5004	0,42652	0,07388	18—22°	360 St.
24	14,717%	0,4993	0,42670	0,07260	18—22°	432 St.

Vergleichshalber wurden auch mit Elektrolyteisen Lösungsversuche mit und ohne Zusatz von Natriumacetat angestellt:

Vers.	Einwage	Temp.	Zeit	gefunden an Fe im Filtrat	NH_4Cl-Ausz.	Bemerkungen
25	0,5067	20—22°	288 St.	0,03199	0,45885	Unt. Zusatz v. CH_3-COONa
26	0,5007	20—22°	288 St.	0,49525	———	Ohne Zusatz v. CH_3-COONa

Aus den Versuchen geht hervor, daß bei Elektrolyteisen die Umsetzungsgeschwindigkeit bei Zusatz von Natriumacetat kaum geringer ist, als bei Anwendung reiner Quecksilberchloridlösung. Der Hauptteil des Eisens wird jedoch im Ammoniumchloridauszug gefunden, was auf die Fällung des Eisens als Hydroxyd oder ein komplexes Salz zurückzuführen ist, das von NH_4Cl infolge dessen hydrolytischer Spaltung und dadurch bedingten schwachen Säurenatur in Lösung gebracht werden kann.

Bei den Versuchen mit der Eisen-Phosphorschmelze wird der Hauptteil des Eisens und des Phosphors im Rückstand gefunden, jedoch nicht ausschließlich in Form von Eisenphosphid, sondern eines den Acetatrest in komplexer Bindung enthaltenden braunen Niederschlages, der durch Behandeln mit heißer verdünnter Salzsäure herausgelöst werden kann. Da jedoch auch Eisenphosphid von heißer Salzsäure wirklich

angegriffen wird, konnte die Trennung von zurückgebliebenem Phosphid auf diese Weise nicht durchgeführt werden.

Unabhängig davon ist festzustellen, daß auch bei Neutralisation der während des Verlaufes der Reaktion entstehenden

Gefunden i. Filtrat		gef. im NH_4Cl-Auszug		gef. i. Rückstand		zusamm.
g Fe	g P	g Fe	g P	g Fe	g P	g
0,00221	0,00108	0,03530	0,0050	0,3900	0,06571	0,4993
0,00221	———	0,05647	0,0061	0,3665	0,06430	0,49558
0,0022	0,00103	0,08330	0,00742	0,33796	0,06270	0,49461
0,00331	Sp.	0,04589	0,0050	0,37502	0,06774	0,49696

Salzsäure Eisenphosphid von $HgCl_2$ umgesetzt wird, wenn vielleicht auch mit verminderter Reaktionsgeschwindigkeit. Der entstehenden Salzsäure ist daher außer einer teilweisen, allerdings sehr geringen direkten Auflösung des Eisenphosphides keinerlei Einfluß auf den Verlauf der Reaktion zuzuschreiben. Die durch Zusatz von CH_3COONa zu beobachtende Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit ist wohl auf die Zurückdrängung der Dissoziation der Quecksilberchloridlösung oder auf die verminderte Lösungsfähigkeit der Reaktionsflüssigkeit für Quecksilberchlorid zurückzuführen.

c) Lösungsversuche mit Kupferchlorid ($CuCl_2$-2 H_2O) und Kupferammoniumchlorid (2 NH_4Cl-$CuCl_2$-2 H_2O).

Kupfer steht in der Spannungsreihe der Elemente vor Silber und Quecksilber. Sein Potential gegenüber der Normalwasserstoffelektrode beträgt + 0,34, das des Silbers + 0,80 und das des Quecksilbers + 0,86. Es steht also zu erwarten, daß infolge des dem Potential des Eisens (— 0,43) näherstehenden Potentials die Lösungsgeschwindigkeit einer Kupferchloridlösung auf Eisen nicht so groß ist, wie bei Anwendung einer Quecksilber- oder Silbersalzlösung, und daß eventuell Eisenphosphid infolge seiner Uebereinstimmung oder wenigstens angenäherten Uebereinstimmung in den Potentialen gegenüber der Normalwasserstoffelektrode überhaupt nicht angegriffen wird. Die folgenden Versuche beschäftigen sich mit dieser

Frage, wobei gleichzeitig jedoch auch versucht wurde, die Nebenreaktionen zu studieren, die infolge Aenderungen des Gleichgewichtszustandes in der Lösung geeignet sein könnten, das Endergebnis des Reaktionsverlaufes zu beeinflussen.

Eine Kupferchloridlösung wirkt auf Eisen in dem Sinne ein, daß Eisen in Lösung geht, während sich Cuprochlorid (CuCl) unter Bildung von Kupfer ausscheidet[51]). Dabei geht das Eisen praktisch vollkommen in der Ferroform in Lösung[52]).

Auf Phosphor wirkt nach Boeck[53]) eine Kupferchloridlösung unter Bildung von Phosphorsäure und Kupferchlorür ein, wobei die Reduktion der $CuCl_2$-Lösung jedoch bis zur Bildung von Kupfer fortschreiten kann; dieses Kupfer bildet dann mit weiterem Phosphor schwarzes Kupferphosphid, das sich in unlöslicher Form ausscheidet. Die gleiche Beobachtung machte A. Vogel[54]). Ob Eisenphosphid Fe_3P von einer $CuCl_2$-Lösung angegriffen wird, ist aus dem Schrifttum nicht einwandfrei zu entnehmen. Nach L. Schneider[55]) ist dies der Fall, indem sich nach ihm aus Eisenphosphid bei der Einwirkung einer $CuCl_2$-Lösung Phosphor bildet.

Es mußte zunächst die Aufgabe der vorgenommenen Versuche sein, festzustellen, welche Stoffe bei der Einwirkung einer Kupferchloridlösung auf eine Eisenphosphid und Mischkristalle Eisen-Phosphor enthaltende Schmelze entstehen, und wie sich diese auf das Filtrat und den Rückstand verteilen. Es mußte dann weiter festgestellt werden, auf welche Art und Weise die im Rückstand befindlichen Stoffe von unzersetzt zurückbleibendem Eisenphosphid getrennt werden können, um dieses für sich nachzuweisen und zu bestimmen.

Nach dem Abfiltrieren des Rückstandes von der Flüssigkeit wird sich im Filtrat überschüssiges Kupferchlorid $CuCl_2$, Ferrochlorid, sowie gelöstes Kupferchlorür — CuCl ist in $CuCl_2$-Lösung nach Raschig[56]) löslich — befinden, eventuell auch etwas Phosphorsäure, sofern sich diese nicht in Form von Eisenphosphat oder Kupferphosphat im Rückstand befindet.

[51]) Chemical News 79, 1899. S. 169.
[52]) Dr. Erich Müller: Das Eisen und seine Verbindungen. 1917. S. 104.
[53]) Boeck: Diss. de reductione Metallorum. Tub. 1804.
[54]) J. prakt. Chemie, 8, 1836, 109.
[55]) Dingl. Polyt. Journal, Stuttgart, 226, 1887, 378.
[56]) Dissertation Berlin. Ber. 17 (1884) 697; Ann. 228 (1885) 11.

Sowohl Eisen-(Ferro)phosphat $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$, als auch Kupfer-(Cupri)phosphat $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3\ H_2O$ sind in Wasser oder Lösungen von Eisen- oder Cuprisalzen schwer löslich, ebenso die Phosphite, die durch unvollkommene Oxydation des Phosphors gebildet sein könnten. Die Versuche ergaben, daß in allen Fällen Phosphorsäure im Filtrat nicht oder höchstens in Spuren nachgewiesen werden konnte. Der nach dem Abfiltrieren verbleibende Rückstand enthält zunächst das nicht umgesetzte Eisenphosphid Fe_3P, ferner durch Reduktion des $CuCl_2$ entstandenes CuCl und Cu, die Phosphate bezw. Phosphite des Eisens und Kupfers und Kupferphosphid, sofern sich dieses gebildet haben sollte. Es sind verschiedene Kupferphosphide bekannt. (Cu_3P, Cu_5P_2, Cu_2P, Cu_3P_2, CuP, CuP_2). Dieses Kupferphosphid, dessen Auftreten bei der Einwirkung von $CuCl_2$-Lösung auf Phosphor von Bouck und Vogel beobachtet worden ist, kann durch direkte Verbindung von reduziertem Kupfer oder Kupferchlorür mit Phosphor entstanden sein. Da Kupferphosphid nur durch Säuren in Lösung gebracht werden kann, ist eine Trennung von dem Phosphid des Eisens nicht möglich. Es würde das Endergebnis insofern beeinflußt werden, als im Rückstand mehr Phosphor auftritt, als der Bindung an Eisen entspricht; im andern Falle (Einwirkung von durch Umsatz von HCl mit Fe_3P entstehenden PH_3 auf $CuCl_2$) würde der im Rückstand befindliche Phosphor dem an Eisen in Form von Fe_3P gebundenen Phosphor entsprechen, ein Teil des Eisens jedoch durch eine äquivalente Menge Kupfer ersetzt sein.

In fast allen Fällen, selbst bei sorgfältigstem Einleiten von Stickstoff während des Reaktionsverlaufes, enthält der Rückstand jedoch auch $Fe(OH)_3$, welches wohl dadurch entstanden ist, daß das bei der Reaktion entstehende Kupferchlorür unter Bildung von CuOH hydrolysiert [57/58]). Durch die Einwirkung der im Reaktionsgemisch vorhandenen OH-Ionen und die oxydierende Wirkung der $CuCl_2$-Lösung bildet sich $Fe(OH)_3$, das sich in Form eines braunen Niederschlages ausscheidet. Die bei der Hydrolyse entstehende Salzsäure wird z. T. dadurch unschädlich gemacht, daß sie mit Cuprochlorid und Sauerstoff, sofern dieser vorhanden ist, Cuprichlorid bildet [59]).

[57/58]) Bodländer, Zeitschr. d. phys. Ch. 27, 1898, 58.

[59]) Gröger, Zeitschr. f. anorg. Ch. 28, 1901, 154.

Heitmann entfernte im Kupferniederschlag das ausgeschiedene Kupfer, indem er den Niederschlag längere Zeit mit verdünntem Ammoniak behandelte. Es stellte sich bei den eigenen Versuchen jedoch heraus, daß dieses Ammoniak bei Anwesenheit von Luft oder auch nur geringen Mengen von Luft das im Rückstand verbliebene Eisenphosphat und — aus der Menge des ausgeschiedenen Fe $(OH)_3$ zu schließen — auch Eisenphosphid unter Bildung von Eisenhydroxyd umsetzt, eine Reaktion, die durch Anwesenheit von geringen Mengen $Fe(OH)_3$ katalytisch beeinflußt erschien. Das ausgeschiedene $Fe(OH)_3$ suchte Heitmann dann durch Behandeln mit verdünnten Säuren vom umgesetzten Fe_3P zu trennen, um dieses als letzten Rückstand zu fassen und zu bestimmen. Dieser Methode, die Trennung von Fe $(OH)_3$ und Fe_3P herbeizuführen, steht die bei den Lösungsversuchen mit Säuren beobachtete Tatsache

	Versuch	P-Gehalt d. Schm.	Einwage g	gefunden i. Filtrat g F	g P	gef. i. NH_4Cl- g Fe
3	72 St.	15,158%	0,5041	0,0063	0,00057	0,00683
4	96 St.	15,158%	0,5008	0,0056	0,0011	0,00735
5	168 St.	15,158%	0,5014	0,0042	0,000675	0,00893
6	240 St.	15,158%	0,5039	0,0084	0,00047	0,0105
7	24 St.	15,158%	0,4984	0,00525	Spuren	0,00336
8	192 St.	15,158%	0,4986	0,00735	0,00016	0,00924
9	240 St.	15,158%	0,5026	0,00525	0,00057	0,0063
10	24 St.	14,165%	0,4995	0,01575	Spuren	0,00462
13	48 St.	14,165%	0,5036	0,01995	0,00028	0,00252
11	192 St.	14,165%	0,5016	0,0063	0,00069	0,0063

gegenüber, daß Eisenphosphid von verdünnten Säuren angegriffen wird.

Bei den eigenen Versuchen wurde, nachdem eine Reihe von Vorversuchen die oben angeführten Verhältnisse ergeben hatten, darauf verzichtet, das ausgeschiedene Kupfer aus dem Kupferniederschlag zu entfernen, sondern der durch Abfiltrieren der Flüssigkeit und gründliches Auswaschen mit H_2O sich ergebende Rückstand noch 24 Stunden lang mit einer 5%igen kalten Ammoniumchloridlösung zur Entfernung von Eisenphosphat

und Kupferphosphat behandelt. Der Rückstand wies dann stets noch eine mehr oder weniger große Menge von Fe $(OH)_3$ auf. Zur möglichsten Entfernung dieses wurde der Rückstand auf dem Filter mit 1%iger kalter HCl behandelt, wobei jedoch die sich ergebende Lösung nicht dem Ammoniumchloridauszug zugefügt, sondern für sich behandelt wurde. Der sich dann ergebende, noch Kupfer enthaltende Rückstand wurde in Königswasser gelöst, bis zur Trockene eingedampft, kurz geglüht und in verdünnter HCl aufgenommen, das Kupfer durch Einleiten von H_2S gefällt, und Eisen und Phosphor nach der gewöhnlichen Methode bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt, und zwar Versuch 3—6 bei Anwendung von Kupferchlorid und Versuch 7—13 bei Anwendung von Kupferammoniumchlorid als Lösungsmittel:

Auszug g p	gefunden i. HCl-Ausz. g Fe	g P	gefunden i. Rückstand g Fe	g P	%-Gehalt an P im Rückst.
0,0003	0,0128	0,00081	0,3973	0,07383	15,67%
0,00057	0,0147	0,0008	0,3965	0,07297	15,543%
0,00046	0,01386	0,0012	0,39755	0,07316	15,5425%
0,00114	0,0274	0,00399	0,3779	0,07072	15,764%
Spuren	0,01596	0,00042	0,40005	0,07264	15,546%
0,00057	0,01680	0,00134	0,38925	0,07248	15,75%
Spuren	0,00756	0,000985	0,40635	0,074485	15,515%
0,0002	0,0010	0,0010	0,40320	0,0684	14,473%
0,0008	———	———	0,40500	0,07036	14,802%
0,00073	0,00924	0,00054	0,40530	0,06798	14,363%

Eine Schmelze mit 15,158% P enthält nach der auf Seite 44 befindlichen Aufstellung 3,04% Mischkristalle, bei Anwendung von 0,5 g Schmelze also 15,2 mg mit 14,94 mg Fe und 0,26 mg P (bei Annahme einer Grenzkonzentration des gesättigten Mischkristalles von 1,7% P). Die im Filtrat und NH_4Cl-Auszug gefundene, d. h. durch die Kupferchlorid- und Kupferammoniumchloridlösung umgesetzte Menge Phosphor beträgt in den meisten Fällen jedoch bedeutend mehr. (Bei Versuch 3 - 0,87 mg, Versuch 4 - 1,68 mg, Versuch 5 - 1,135 mg, Versuch 6 - 1,61 mg,

Versuch 8 - 0,73 mg und Versuch 9 - 0,57 mg). Die im Filtrat und NH_4Cl-Auszug für Eisen gefundenen Zahlen entsprechen den eben angegebenen Zahlen für Phosphor nicht, sondern halten sich meist darunter. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil des Eisens wieder als Hydroxyd ausgefällt worden war und daher erst in HCl-Auszug bezw. im Rückstand nachgewiesen werden konnte.

Im HCl-Auszug ist sowohl Eisen als auch Phosphor nachgewiesen worden. Die Anwesenheit von Eisen kann auf das In-Lösung-bringen von ausgefälltem Fe $(OH)_3$, als auch auf die Umsetzung von Fe_3P zurückgeführt werden, die Anwesenheit von Phosphor auf das In-Lösung-bringen von Kupferphosphat, das in Ammoniumchloridlösung sehr schwer löslich ist, oder ebenfalls auf die Zersetzung von Fe_3P, wobei jedoch nicht ausgeschlossen ist, daß ein Teil des im umgesetzten Fe_3P enthaltenen Phosphors gasförmig entweicht. Die geringen Verluste an Phosphor bei der Zusammenrechnung sämtlicher gefundenen Zahlen für Phosphor weisen darauf hin, daß, wenn man nicht Versuchsfehler im Rahmen der Fehlergrenzen dafür heranzieht, ein geringer Bruchteil des Phosphors im Verlaufe der gesamten Reaktion gasförmig entweicht. Daß Eisenphosphid zersetzt worden sein muß, zeigt das Anwachsen der Zahlen für Phosphor im HCl-Auszug mit steigender Versuchsdauer. Bei Betrachtung der Zusammensetzung des Rückstandes unter Annahme einer Zusammensetzung nur aus Eisen und Phosphor ergibt sich, daß die Zusammensetzung sich einmal unter der Zusammensetzung von Eisenphosphid Fe_3P bewegt und das andere Mal darüber. Dies kann nun darauf zurückzuführen sein, daß im Rückstand noch Phosphor in anderer Form, und zwar als Kupferphosphid enthalten ist, das die Zahlen für Phosphor natürlich entsprechend heraufsetzt. Bei den anderen Versuchen braucht die Anwesenheit von Kupferphosphid nicht ausgeschlossen zu sein. Es zeigte sich, daß die Entfernung des während des Reaktionsverlaufes ausgeschiedenen Fe $(OH)_3$ durch die Salzsäure nicht quantitativ gelang, da bei zu intensivem Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure befürchtet werden mußte, daß allzu große Mengen an Fe_3P in Lösung gehen. Infolgedessen enthält der Rückstand immer noch etwas Fe $(OH)_3$, das seine Zusammensetzung naturgemäß wieder zu Gunsten des Eisens verschiebt.

Bei den Versuchen 10, 11 und 13 (Phosphorgehalt der angewandten Schmelze 14,165%) verhält es sich ähnlich. Die umgesetzte Menge Phosphor beträgt hier auch mehr, als der Zusammensetzung der Schmelze in Bezug des Anteils an Mischkristall entspricht. Wenn die Zahlen für Eisen auch darunter bleiben, so ist dies nur darauf zurückzuführen, daß bei größerem Eisengehalt der Lösung auch mehr Eisen als Hydroxyd gefällt und somit erst im Rückstand nachgewiesen wird.

Die zusammenfassende Betrachtung der Versuchsergebnisse ergibt folgendes:

Eine Trennung des Phosphors in gelöster und gebundener Form ist bei Anwendung von Kupferchlorid oder Kupferammoniumchlorid nicht möglich, da auch Eisenphosphid von diesen beiden Reagentien merklich angegriffen wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Einwirkung auf Eisen und Phosphor in Form von Mischkristallen und auf Eisenphosphid ist zwar sehr erheblich voneinander verschieden, jedoch nicht groß genug, um eine Trennungsmethode herbeizuführen, die allen Anforderungen gerecht wird. Bei dem geringen Gehalt der technischen Eisensorten an Phosphor und dessen feiner Verteilung steht zu befürchten, daß bei Anwendung des Kupferchloridverfahrens zur Bestimmung der verschiedenen Formen des Phosphors gegebenenfalls vorhandenes Eisenphosphid sehr viel stärker angegriffen wird, als dies bei den fast nur aus Eisenphosphid bestehenden hochphosphorhaltigen Schmelzen der Fall ist. Ferner spielt bei geringen Phosphorgehalten die Auflösung eines Teiles eventuell vorhandenen Phosphids eine verhältnismäßig größere Rolle als bei höheren Phosphorgehalten und gibt vielleicht Anlaß zu Schlüssen, die mit den tatsächlich vorliegenden Verhältnissen nicht übereinstimmen. Die im Vorliegenden niedergelegte Beobachtung stimmt mit der Beobachtung von Schneider über die Löslichkeit von Eisenphosphid in Kupferammoniumchlorid überein. (Siehe Seite 12.)

Des Weiteren dürfte auch das Analysenverfahren nicht allen Einwürfen Stand halten. Vorausgesetzt, daß Eisenphosphid nicht angegriffen wird, so können dadurch ganz falsche Auffassungen entstehen, das ein Teil des umgesetzten Eisens als $Fe(OH)_3$ und ein Teil des umgesetzten Phosphors als Kupferphosphid im Rückstand verbleibt. Das Problem, eine Trennung von Eisen und Phosphor in Form von Mischkristallen von

Eisenphosphid herbeizuführen, wird so in das Problem umgewandelt, Eisenphosphid von Eisenhydroxyd und Kupferphosphid zu trennen. Das Herauslösen des Hydroxyds aus dem Rückstand mittels verdünnter Säuren ist nicht möglich, da durch diese auch Eisenphosphid angegriffen wird. Ferner kann die Menge des an Kupfer gebundenen Phosphors im Rückstand durch eine einfache Kupferbestimmung nicht ermittelt werden, da einerseits nicht bekannt ist, welches der zahlreichen beschriebenen Kupferphosphide vorliegt, und andererseits im Rückstand noch metallisches Kupfer enthalten ist, dessen Trennung von Eisenphosphid und Kupferphosphid durch Herauslösen mit verdünntem Ammoniak sich als unzweckmäßig erwiesen hat. Bei nur einige Zehntel Prozent Phosphor enthaltenden Eisensorten ist der zurückbleibende Kupferniederschlag bezüglich der Menge des ausgeschiedenen Kupfers und gefällten Eisenhydroxyds so umfangreich, daß eine Trennung von dem nur in einigen Zehntel Promille vorhandenen Eisenphosphid auf ganz außerordentliche analytische Schwierigkeiten stößt, insbesondere da die Gefahr vorliegt, daß durch die Einwirkung der Kupferchlorid- bezw. Kupferammoniumchloridlösung bereits ein Teil des Phosphors in Lösung gebracht worden ist.

Infolgedessen wurde das Verfahren, eine Trennung der verschiedenen Formen des Phosphors durch Behandlung mit Lösungen von Kupfersalzen herbeizuführen, als nicht anwendbar verlassen.

d) Zinn-, Blei-, Nickel-, Kobalt- und Thalliumsalze.

Zusammenfassung.

In den beiden vorhergehenden Abschnitten war festgestellt worden, daß sowohl Quecksilbersalze, als auch Kupfersalze nicht nur Eisen, sondern auch die frei ausgeschiedene Verbindung Fe_3P in Lösung zu bringen imstande sind. Dabei war entsprechend der Stellung in der Spannungsreihe der Elemente die Reaktionsgeschwindigkeit und infolgedessen die Größe des Angriffs bei den Kupfersalzen geringer, als beim Quecksilberchlorid, wobei jedoch der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit der Auflösung von Eisen und der Auflösung von Fe_3P nicht so ausgeprägt erschien, als daß man darauf eine Trennungsmethode hätte gründen können. Es traten ferner noch

eine Reihe von Nebenreaktionen ein, wie z. B. die der Bildung von Kupferphosphid, die das Endergebnis zu beeinflussen in der Lage waren und keinen sicheren Schluß auf die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse gestatteten.

Es erschien nunmehr angebracht, auch die in der Spannungsreihe der Elemente unter Kupfer stehenden Metalle einer Betrachtung zu unterziehen, um festzustellen, wie sich deren Salze metallischem Eisen und den Phosphorverbindungen des Eisens gegenüber verhalten. Es handelt sich vor allem um Zinn, Blei, Nickel, Kobalt, Thallium und Cadmium, deren Potential sich in der eben gegebenen Reihenfolge dem Potential des Eisens nähert. Aus dem Schrifttum ist wenig zu entnehmen. Was vorhanden ist, beschränkt sich auf die in den Handbüchern enthaltenen Angaben über das Verhalten der einzelnen Salze und ihrer wässrigen Lösungen Metallen gegenüber.

Während Stannosalzlösungen von einer Reihe von Metallen, wie Zink, Cadmium, Magnesium und Aluminium unter Ausscheidung von kristallinischem oder schwammigem Zinn zersetzt werden, fällt nach B. Schulze[60]) Eisen das Zinn nur dann aus, wenn es in völlig neutraler und nur Ferrosalz enthaltender Lösung vorhanden ist. Nach J. Thiele[61]) scheidet elektrolytisch gefälltes Eisen Zinn aus einer Stannosalzlösung aus, während dies nicht der Fall ist, wenn das Eisen geglüht worden war. Das Gleiche gilt für Stannisalzlösungen. Es sind hieraus also ganz bedeutende Einschränkungen für die Fähigkeit von Zinnsalzlösungen zu entnehmen, Eisen und Legierungen des Eisens in Lösung zu bringen. Noch mehr ist dies mit den anderen oben genannten Metallen der Fall.

Bleisalze sind in Wasser wenig löslich und werden nicht oder nur sehr wenig von Eisen unter Bildung von niederen Bleisalzen oder metallischem Blei reduziert. Das einzige Mittel, das $PbCl_2$ in wässriger Lösung in nennenswerten Mengen zu reduzieren, ist Zink; die Reaktion wird durch die Anwesenheit von Schwefelsäure beschleunigt[62]). Je weiter man sich in der Spannungsreihe dem Eisen nähert, desto geringer wird die Fähigkeit des Eisens, die Metalle aus ihren Lösungen zu reduzieren und selbst in Lösung zu gehen. Nickel wird nur unter ganz besonderen Umständen aus den Lösungen seiner Salze

[60]) Ber. 23, 1890, 374.
[61]) Ann. 263, 1891.
[62]) A. Galalowsky, Oesterreich. Chem. Zeitung, 19 (1916) 150.

reduziert. Aus Kobalto-Salzen fällen nur Zink, Cadmium und Magnesium metallisches Kobalt[63]); aus den neutralen Lösungen von Thalliumsalzen nur Zink, Magnesium und Aluminium

Schm.	P-Gehalt	Einwage g	i. d. Einw. enth. Misch-kristall	gefunden im Filtrat g Fe	g P
II	15,158%	0,5020	15,23 mg	0,01565	Spuren
II	15,158%	0,5004	15,21 mg	0,02205	Spuren
II	15,158%	0,4997	15,19 mg	0,037	0,0003
VIII	6,63%	0,4966	32,02 mg	0,028	0,00107
VIII	6,63%	0,5002	32,24 mg	0,03262	0,0021
VIII	6,63%	0,5012	32,31 mg	0,0378	0,00205

metallisches Thallium, nicht aber Eisen und Zinn[64]). Es erschien aus diesem Grunde fraglich, ob es gelang, mit den Salzlösungen der dem Eisen in der Spannungsreihe näher stehenden Metalle zum Ziele zu gelangen, wobei vielleicht nur das Zinn eine gewisse Ausnahme zu machen schien. Vorversuche bestätigten diese Auffassung, indem bei einer Reihe mit verschiedenen Salzen vorgenommenen Lösungsversuchen nur Zinnsalze Eisen in reichlichem Maße in Lösung zu bringen in der Lage waren. Infolgedessen beschränkten sich die weiteren Untersuchungen auch lediglich auf die Anwendung von Zinnsalzen.

Von den Zinnsalzen kam das Zinn-(Stanni-)chlorid $SnCl_4$-5 H_2O zur Anwendung. Die gepulverte Probe wurde in 100 ccm einer 10%igen Lösung von Stannichlorid gelöst. Schon nach kurzer Zeit trat eine leichte Gasentwicklung und Gelbfärbung des Reaktionsgemisches ein. Die Gelbfärbung beruht auf der Bildung eines komplexen Salzes, das immer auftritt, wenn Stannochlorid mit Lösungen von b-Stannisalzen in Berührung kommt. Nach einigen Tagen wurde abfiltriert, der Rückstand mit dem in ihm verbleibenden schwammigen Zinn zur Herauslösung eventuell gebildeten Eisenphosphats mit Ammoniumchloridlösung behandelt und in Königswasser gelöst. Nach dem Eindampfen der Lösung und Wiederaufnehmen in verdünnter Säure wurde das Zinn durch Einleiten von H_2S gefällt und Eisen und Phosphor nach der gewöhnlichen Methode bestimmt. Die Fällung und restlose Ausscheidung des Zinnsulfid erwies

[63]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., V, 1, 208.
[64]) C. B. 1905, I, 1305: C. B. 1902, I, 1298.

sich infolge seines kolloidalen Zustandes immer als sehr schwierig. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Aufstellung niedergelegt:

gef. i. NH_4Cl-Auszug g Fe	g P	gefunden i. Rückst. g Fe	g P	Zeit
0,00588	0,000335	0,404	0,0752	24 St.
0,00798	0,00027	0,3982	0,07587	72 St.
0,0059	0,00042	0,380	0,0748	96 St.
0,00567	0,0008	0,1767	0,0301	24 St.
0,0075	0,00105	0,1318	0,028	72 St.
0,0089	0,00148	0,118	0,0282	96 St.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß Zinnchlorid ebenfalls Eisenphosphid in Lösung bringt, denn die Menge des umgesetzten Eisens (im Filtrat und NH_4Cl Auszug gefunden) liegt besonders bei längerer Versuchsdauer immer höher als die in der angewandten Schmelze befindliche Menge Mischkristalle. Es ist jedoch unzweifelhaft festzustellen, daß die Geschwindigkeit der Reaktion bedeutend langsamer verläuft, als bei der Einwirkung von Kupferchlorid und Kupferammoniumchlorid. Wenn das Verfahren nicht als ein exaktes Verfahren bezeichnet werden kann, so sind es neben der teilweisen Auflösung von Fe_3P noch eine Reihe anderer Momente, die in den folgenden kurz zusammenfassenden Ausführungen gestreift werden sollen:

Bei den mit Metallsalzen vorgenommenen Untersuchungen stellte es sich heraus, daß die Stärke des Angriffs auf Eisen wie auch auf Eisenphosphid von der Stellung des betr. Metalls in der Spannungsreihe der Elemente abhängig ist. Es mußte ferner festgestellt werden, daß die Reaktion der Auflösung des Fe_3P und des Eisens nicht unabhängig voneinander verlaufen, oder nacheinander einsetzen, sondern daß es sich hier um nebeneinanderher laufende Reaktionen handelt, die sich lediglich durch eine verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit voneinander unterscheiden. Eine Einflußnahme auf die Reaktionsgeschwindigkeit der einen Reaktion ist ohne gleichzeitige Beeinflussung der anderen Reaktion nicht möglich. Man wird also, wenn überhaupt Lösung eintritt, immer mit der Auflösung von Fe_3P zu rechnen haben, solange der Lösungsvorgang des Eisens noch im Gange ist.

Bei den in Frage kommenden Metallen handelt es sich meistens um Schwermetalle, die eine sehr große Affinität zu Phosphor besitzen. Es kommt infolgedessen zur Bildung von Phosphiden, die im Rückstand verbleiben und die erhaltenen Werte beträchtlich beeinflussen, insbesondere, als es sich bei den zu untersuchenden Eisensorten meist um Eisensorten mit einem sehr geringen Phosphorgehalte handelt. Die Analyse hat sich mit diesen geringen Mengen zu beschäftigen und sie zu erfassen, und es liegt auf der Hand, daß schon Abweichungen von ganz geringem Ausmaße die Versuchsergebnisse und die aus ihnen gezogenen Schlüsse erheblich beeinflussen.

Das eben Gesagte führt zur Feststellung, daß die bisher eingeschlagenen Wege einer exakten wissenschaftlichen Nachprüfung nicht standhalten.

F. Versuche zur Ueberführung des Eisens in lösliche Verbindungen durch direkte Oxydation mittels Chlor, Brom und Jod.

In den vorhergehenden Abschnitten sind die Versuche besprochen worden, Eisen und den in gelöster Form in Eisen vorliegenden Phosphor von der selbständig ausgeschiedenen Verbindung Fe_3P mittels Säuren und Metallsalzen zu trennen. Die Versuche haben zu keinem Ergebnis geführt, indem je nach der Art des Lösungsmittels die Auflösung von Fe_3P mehr oder weniger rasch vonstatten ging. Es mußte infolgedessen weitere Aufgabe sein, andere für Eisen geeignete Lösungsmittel auf ihre Wirksamkeit zu untersuchen. Zu diesen Lösungsmitteln gehören die Halogene Chlor, Brom und Jod, die vermöge ihrer oxydierenden Wirkung Eisen aufoxydieren und in der Ferro- bezw. Ferriform in Lösung bringen. Da es sich hier meistens um Ionenreaktionen handelt, spielen naturgemäß die Konzentration, die Temperatur, die Art des Mediums, in dem die Halogene zur Einwirkung gelangen, sowie andere Faktoren, die die Dissoziation der einzelnen Stoffe und damit das Gleichgewicht zu verändern in der Lage sind, eine ganz wesentliche Rolle.

Die Chlor-, Brom- und Jodmethode hat bisher zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse im Eisen gedient. Eine der ältesten Methoden ist die Schneider'sche Brommethode, die lange Zeit

hindurch gültig war und auf die auch die späteren Forscher als Grundlage zurückgriffen. Schneider[65]) behandelte das in Form von Spähnen vorliegende Material mit einem Gemisch von 15 ccm Brom und 100 ccm Wasser, erhitzte kurze Zeit auf 90° und brachte das im Rückstand befindliche Eisenbromid durch mehrmaliges Auswaschen mit einer heißen, mit Ammoniak versetzten Lösung von Ammoniumacetat in Lösung. Der aus FeO, Fe_2O_3 und Fe_3O_4 bestehende Rückstand wurde nach sorgfältigem Trocknen als die in der angewandten Probe befindliche Menge Schlacke gewogen. Schneider stellte dabei fest, daß die Phosphide und Carbide des Eisens sehr schwer löslich sind und nahm aus diesem Grunde das Erhitzen mit in den Gang der Bestimmung auf, um zu verhindern, daß Phosphide oder Carbide ungelöst zurückblieben und als Schlacke gewogen wurden.

Mathesius[66]) verwandte anstelle eines Gemisches von Brom und Wasser ein Chlor-Bromgemisch, indem er Eisen und Stahl in Form von Spähnen der lösenden Wirkung einer mit Chlor und Brom versetzten Ammoniumacetatlösung aussetzte. Bei vergleichenden Versuchen über die Zersetzung von Eisencarbid in einem Kruppschen Stahl mit 1,79% C ergaben sich nach seinem Verfahren im Rückstand 0,72% Fe, bei Anwendung von Brom allein 1,9% Fe. Ueber das Verhalten der Phosphide ist in seiner Arbeit nichts angegeben, doch ist anzunehmen, daß auch diese — wie ja in Vielem Analogien zwischen Phosphid und Carbid bestehen — ebenfalls stärker angegriffen werden.

Spätere Untersuchungen stammen von Wüst und Kirpach[67]). Sie änderten das Schneidersche Verfahren ab, indem sie anstelle einer reinen Bromlösung eine Lösung von Brom in Kaliumbromid (200 g Br, 400 g KBr, 1000 ccm H_2O) verwandten und nach etwa 8stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 60—70° 0,25 g Oxalsäure in fester Form zusetzten, um ausgefällte basische Eisenbromide in Lösung zu bringen. Der Rückstand wurde zur Entfernung der letzten Reste von Eisen-

[65]) Leopold Schneider. Die Bestimmung der Schlacke in Eisen und Stahl. Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 48 (1900) 257 bis 260; 275 bis 277.

[66]) Mathesius, Studie über die Reduzierbarkeit von Eisenerzen in strömenden Gasen. Dissertation Berlin 1913.

[67]) Fritz Wüst und Nicolas Kirpach, Ueber die Schlackenbestimmung im Stahl. Mittl. aus dem Kaiser-Wilhelm Inst. f. Eisenforschung Düsseldorf 1920 I. Bd. S. 31.

salzen und des Bromids mit heißer Ammoniumtartratlösung und Wasser ausgewaschen. Später wurde die Ammoniumtartratlösung durch 5%ige Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Kaliumbichromat ersetzt, das das Eisenbromid durch das Tartrat nicht genügend ausgewaschen wurde. Wüst und Kirpach stellten fest, daß sowohl Carbide, als auch Phosphide nach diesem Verfahren glatt zersetzt werden. Bei Anwendung eines Thomasroheisens mit 2,86% C, 1,44% P, 0,65% Si und 0,22% Mn erfolgte Lösung bis auf einen aus SiO_2 und Fe_2O_3 bestehenden Rückstand von 0,08% des angewandten Gewichtes.

E. Diepschlag[68]) stellte vergleichende Untersuchungen über die Löslichkeit nach dem Verfahren von Schneider, Mathesius und Wüst-Kirpach an. Er stellte fest, daß Karbide sehr widerstandsfähig sind und daß auch die Phosphide nicht vollkommen gelöst werden. Bei Anwendung eines Thomasroheisens mit 3,26% C, 2,02% P, 0,63% Si und 2,74% Mn erhielt er nach dem Schneider'schen Verfahren einen Rückstand von 2,26%, nach dem Verfahren von Mathesius einen Rückstand von 1,96% und nach dem Verfahren von Wüst-Kirpach einen Rückstand von 1,77%, der neben Fe, Mn und Si auch etwas Phosphor enthielt. Auf der anderen Seite war jedoch besonders bei Anwendung des letzteren Verfahrens die Einwirkung des Reaktionsgemisches so stark, daß Eisenoxyd in geringem Maße angegriffen und ein Teil des Oxyduls in Oxyd übergeführt wurde.

Das Gleiche beobachteten Oberhoffer und Groebler[69]), die das Bromlösungsverfahren von Wüst-Kirpach und Scherer (Diss. Aachen 1924), sowie das Verfahren von Mathesius einer vergleichenden Untersuchung unterzogen und dabei feststellten, daß die Verfahren nur einigermaßen zuverlässige Näherungswerte ergaben, indem teilweise eine Oxydation des FeO zu Fe_2O_3 und teilweise ein Lösen dieses Bestandteils eintritt. Das Gleiche wurde in einer anderen Arbeit von Oberhoffer und E. Ammann[70]) für das Bromlösungsverfahren von Schneider

[68]) E. Diepschlag, Die analytische Bestimmung des Eisens neben seinen Oxyden. Stahl und Eisen 1923 II 1073.

[69]) Oberhoffer und Groebler, Beiträge zur Untersuchung der Oxyde des Eisens, bes. des Eisenoxyduls. Stahl und Eisen 1927 II 1985; Diss. Aachen 1926.

[70]) Oberhoffer und Ammann, Ein Beitrag zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse in Roheisen und Stahl. Stahl und Eisen 1927 II 1507; Diss. Aachen 1927.

festgestellt, und dieses infolgedessen insofern abgeändert, daß anstelle des Bromwassergemisches eine Lösung von Brom in Bromkalium (100 g KBr, 160 Br, 1000 ccm H_2O) als Lösungsmittel verwandt wurde. Sie erhielten auf diese Art bessere Ergebnisse, ohne jedoch die lösende Wirkung dieses Gemisches auf Eisenoxyd ganz ausschalten zu können.

Ueber die Anwendung von Chlor und Jod liegen im Schrifttum nur wenig Angaben vor. In der eben erwähnten Arbeit von Oberhoffer und Groebler wurde auch das Verfahren von Fischer der Verflüchtigung des metallischen Eisens im Chlorstrom einer Nachprüfung unterzogen und das Gleiche wie für die Verfahren von Wüst-Kirpach, Schneider und Mathesius festgestellt.

Es sei ferner eine Arbeit von Gerlach[71]) erwähnt, der zum Studium der Reaktion

$$Fe_2O_3 + 6\ HCl = 2\ FeCl_3 + 3\ H_2O$$

eine Reduktion von Eisenoxyd durch strömendes Chlorwasserstoffgas bei höheren Temperaturen vornahm und dabei auch mit Gemischen von Chlorwasserstoff und Chlor arbeitete.

In einer älteren Arbeit von Coblentz und May[72]) sind Versuche mit wässriger Jod-Jodkaliumlösung und alkoholischer Jodlösung beschrieben, im Verlaufe derer festgestellt wurde, daß einerseits Oxydul merklich oxydiert wurde und andererseits ein Teil des Fe im Rückstand verblieb. Dem Jod scheint daher eine geringere Lösungsfähigkeit zuzukommen, was auch von Wüst und Kirpach bestätigt wird. Die beiden letztgenannten ermittelten die Lösungsfähigkeit eines Gemisches aus dem mittleren Verlust eines Versuchsplättchens von gleicher Größe in mg/cm² und Zeiteinheit und erhielten für:

Brom in kalt gesättigter wässriger Lösung 10,10;

Jod in kalt gesättigter wässriger Lösung 5,1;

Jod in Jodkalilösung (N/4J_2, 200g KJ, 1000 ccm H_2O) 0,44.

Die Zahlen weichen ganz bedeutend voneinander ab.

Aus den im Schrifttum vorliegenden Angaben ist zu entnehmen, daß sowohl Brom, als auch Chlor auf Eisenphosphid, wie auch auf Eisencarbid sehr stark lösend einwirkt, denn sonst könnten die Verfahren nicht zur Bestimmung der oxydischen Einschlüsse in Eisen verwandt werden. Bei Jod scheint die

[71]) Dissertation Breslau 1923.

[72]) Zeitschrift für angew. Chemie 22, 1909, 1224.

lösende Wirkung geringer zu sein, entsprechend den von Wüst-Kirpach gegebenen Zahlen. Schon die Tatsache, daß alle drei Halogene Eisenoxyd und Eisenoxydul angreifen und teilweise in den gelösten Zustand überzuführen in der Lage sind, spricht dafür, daß das weit weniger beständige Phosphid noch stärker angegriffen wird. Nichtsdestoweniger wurden jedoch eine Reihe von Versuchen angestellt, um das Verhalten der drei Medien gegenüber Eisenphosphid festzustellen.

Das Brom kam in Anlehnung an das Verfahren von Wüst und Kirpach in einer Lösung von Brom in wässriger Bromkaliumlösung in dem von ihm angegebenen Verhältnis zur Anwendung. Auf die weitere Behandlung des Rückstandes wurde verzichtet, da es lediglich darauf ankam, die Menge des in Lösung gegangenen Eisens zu bestimmen. Die Lösung wurde durch Filtrieren vom Rückstand getrennt, kurze Zeit unter Zusatz von konz. HNO_3 gekocht, um das in Lösung befindliche Brom zu verflüchtigen und den gelösten Phosphor zu Phosphorsäure aufzuoxydieren, eingedampft und nach der Wiederaufnahme in verd. HNO_3 das Eisen und der Phosphor nach den bekannten Verfahren bestimmt. Das zunächst im Rückstand als Eisenbromid verbleibende Eisen wurde nicht mit verdünnter Schwefelsäure herausgelöst, um einen Angriff der Säure auf Phosphid zu vermeiden, sondern mit wässriger Ammoniumtartratlösung ausgezogen, die Lösung eingedampft, der Rückstand zur Zerstörung des Tartrats geglüht und das in ihm befindliche Eisen dem im Filtrat gefundenen Eisen zugerechnet.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

P-Geh. d. angew. Schm. %	Einwage g	Zeit h	In Lösung befindl. g Fe	g P	Sollwerte, entspr. d. Zus. d. Schmelze g Fe	g P
15,49	0,5000	24	0,1237	0,0192	0,003185	0,00055
15,49	0,5006	36	0,146	0,023	0,003185	0,00055
15,49	0,4970	48	0,1998	0,030	0,003185	0,00055
15,158	0,5014	24	0,119	0,0168	0,01498	0,00026
15,158	0,5060	48	0,2073	0,0327	0,01498	0,00026
14,717	0,4970	24	0,1314	0,0213	0,030375	0,000525
14,717	0,497	48	0,201	0,0302	0,030375	0,000525

Auf Untersuchungen mit Chlor wurde verzichtet, da Chlor wohl als das stärker oxydierend wirkende Agenz anzusehen ist, das, wenn Brom in wässriger Lösung Fe_3P angreift, dies nach den im Schrifttum vorliegenden Angaben wohl im erhöhten Maße tun wird.

Jod kam in wässriger Jodkaliumlösung (20 g Jod, 50 g KJ, 52 ccm Wasser) zur Anwendung. Der Einfachheit halber wurde nur das in Lösung gegangene Eisen ermittelt, da man ja in ihm unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der angewandten Schmelze ein Kriterium für die Menge des zersetzten Phosphids besaß.

P-Gehalt der angew.Schm.	Einwage g	Zeit h	In der angew.Schm. enth. Mischkristall	In Lösung gef. Eisen
15,49%	0,5032	24	0,00326 g = 0,0032 g Fe	0,0045 g
14,717%	0,4978	24	0,03095 g = 0,03042 g Fe	0,0531 g
14,717%	0,5001	72	0,03056 g = 0,03036 g Fe	0,0678 g

Aus den Versuchsergebnissen scheint hervorzugehen, daß sowohl Brom als auch Jod Eisenphosphid merklich zersetzen. Dabei ist festzustellen, daß die lösende Wirkung von Jod die von Brom bei weitem nicht erreicht. Während bei Verwendung von Brom schon in verhältnismäßig kurzer Zeit größere Mengen des Phosphids in Lösung gingen, vollzog sich die Einwirkung des Jods nur sehr zögernd. Dies liegt jedoch nicht daran, daß Eisenphosphid an sich von Jod schwerer angegriffen wird, sondern an der geringeren Reaktionsfähigkeit der verwandten Jodlösung überhaupt. Bei den Vorversuchen wurde gewöhnliches Weicheisen mit der gleichen Jodlösung behandelt, ohne daß sich ein rascherer Lösungsvorgang gezeigt hätte. Daß auch Eisenphosphid von Jod angegriffen wird, zeigen die Zahlen in Spalte 5, die alle höher als die Zahlen in Spalte 4b liegen, die die Menge des im Mischkristall vorliegenden Eisens angeben. Es ist also festzustellen, daß sowohl Eisen als auch Eisenphosphid von einer Jodlösung angegriffen werden, wobei die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit nicht so groß sind, als daß sie zu einem Trennungsverfahren dieser beiden Bestandteile führen könnten.

Die Beobachtung, daß die Halogene Eisenphosphid zersetzen, steht in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Wüst-Kirpach und Schneider. Wenn sich bei einigen der oben genannten Arbeiten im Rückstand noch Phosphor befand, so mag dies darauf zurückzuführen sein, daß die Proben Phosphate enthielten, oder daß sich im Laufe der Reaktion schwerlösliche Phosphate gebildet hatten, die bei der Weiterbehandlung nicht in Lösung gebracht werden konnten. Es ist kaum anzunehmen, daß sich in so feiner Form wie im Eisen vorliegendes Phosphid anders verhält, als die bei den oben angeführten Untersuchungen angewandten Schmelzen, die zum größten Prozentsatz aus Eisenphosphid Fe_3P bestehen.

G. Untersuchungen über das Verhalten der verschiedenen Formen des Phosphors beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure.

In Abschnitt E/a sind eine Reihe von Untersuchungen angeführt, die sich mit dem Verhalten der Eisenphosphorlegierungen gegenüber organischen und anorganischen Säuren beschäftigen. Es war dabei festgestellt worden, daß Eisenphosphid sowohl von organischen als auch von anorganischen Säuren in Lösung gebracht werden kann, wobei die Geschwindigkeit der Reaktion von der Natur der angewandten Säure, ihrer Konzentration, der Temperatur, sowie der Größe der dem Angriff der Säure ausgesetzten Oberfläche abhängt. Bei der Reaktion zwischen Säure und Phosphid bildet sich aus dem Ersatz des Metalls durch Wasserstoff Phosphorwasserstoff, der entweder gasförmig entweicht, in Form des flüssigen oder festen Phosphorwasserstoffs oder einer seiner Komplexverbindungen im Reaktionsgemisch zurückbleibt, oder durch irgendwelche oxydierenden Einflüsse in phosphorige Säure oder Phosphorsäure übergeführt wird. Wenn der oxydierende Einfluß der Säure so stark ist, daß die Reaktion nicht über Phosphorwasserstoff führt, sondern zur direkten Bildung des betr. Eisensalzes und einer phosphorhaltigen Verbindung (etwa PCl_3), die mit Wasser in sekundärer Reaktion phosphorige Säure liefert, so besteht keine Gefahr, daß PH_3 gasförmig entweicht.

Wesentlich anders verhält sich der gelöste Phosphor. Bei der Einwirkung von Säure auf Eisen entsteht Wasserstoff in statu nascendi, der in diesem sehr reaktionsfähigen Zustand auf Phosphor einwirkt und diesen zu PH_3 reduziert. Dabei ist es gleichgültig, ob der Phosphor als solcher im Eisen gelöst ist, oder in Form einer festen Lösung von Eisenphosphid in Eisen vorliegt. Auch im letzteren Falle ist das Phosphoratom dem reduzierenden Einfluß des Wasserstoffs leichter zugängig und wird leichter in gasförmigen Phosphorwasserstoff übergeführt werden.

Die Forscher, die die Bestimmung des gelösten Phosphors durch Ermittlung des bei der Behandlung mit Säuren gasförmig entweichenden Phosphors vorzunehmen versuchten, gingen von der Voraussetzung aus, daß nur der in Eisen gelöste Phosphor Phosphorwasserstoff bildet, während der im Phosphid gebundene Phosphor als solches oder in anderer Form im Rückstand bezw. der Lösung verbleibt.

Bei der Besprechung der im Schrifttum vorliegenden Angaben sind die Untersuchungen von Jüptner, Stead und Oberhoffer und Knipping gestreift worden. Während Jüptner und Stead technische Eisensorten mit wechselndem Kohlenstoffgehalt verwandten, stellten sich Oberhoffer und Knipping die zur Untersuchung gelangenden Schmelzen selbst her, indem sie reinstes Elektrolyteisen mit Schwefeleisen bezw. Phosphoreisen mit 15,6 Prozent P in Magnesittiegeln im Vakuumofen zusammenschmolzen. Die Angaben von Oberhoffer und Knipping besitzen für die vorliegende Arbeit einen größeren Wert, als die von Jüptner und Stead, indem infolge der Reinheit ihrer Schmelzen die Verhältnisse des binären Systems Eisen-Phosphor mit ziemlicher Sicherheit angewandt werden können. Bei den von Jüptner und Stead verwandten Proben üben die anderen Bestandteile, insbesondere der Kohlenstoff einen so starken, nicht näher zu definierenden Einfluß auf das Verhalten des Phosphors aus, daß vergleichende Untersuchungen nicht vorgenommen werden können.

In Abb. 11 sind die von Stead und Oberhoffer und Knipping erhaltenen Werte in Form von Kurven zusammengestellt. Die Abszisse gibt den Phosphorgehalt der angewandten Probe an, die Ordinate den Prozentsatz des als PH_3 verflüchtigten

Phosphors, bezogen auf den Gesamtphosphorgehalt. Der Kohlenstoffgehalt der von Stead verwandten Proben schwankt zwischen 0,04 und 0,06%, der Gehalt an anderen Elementen zwischen 0,295 und 0,83%.

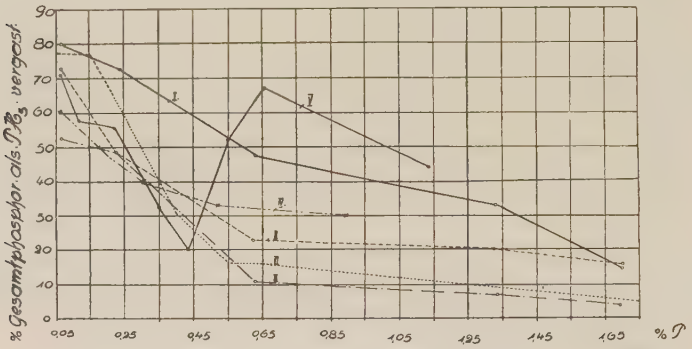


Abb. 11

Aus den Kurvenbildern ergibt sich, daß bei Stead mit steigendem Phosphorgehalt die Menge des verflüchtigten Phosphors abnimmt. Den Kurven I bis III liegen dieselben Probematerialien zugrunde, der Kurve IV andere Materialien. Die verschiedene Lage der Kurven I bis III hängt von dem Verdünnungsgrad der angewandten Säure und der Temperatur des Reaktionsgemisches ab. Bei Kurve I wurde die Auflösung in starker Säure unter Erwärmen vorgenommen, bei Kurve II in verdünnter Säure unter Erwärmen und bei Kurve III in verdünnter Säure ohne Erwärmen. Kurve V ist die von Oberhoffer und Knipping erhaltene Kurve. Ueber einen eventuellen Kohlenstoffgehalt oder Gehalt an anderen Elementen ist in ihrer Arbeit nichts angegeben. Bei der von Oberhoffer und Knipping angegebenen Kurve fällt vor allem das rasche Sinken des verflüchtigten Phosphors bis zu einem Phosphorgehalt der angewandten Probe von etwa 0,44% und das dann folgende rasche Ansteigen auf. Bei 0,65% P fällt die verflüchtigte Phosphormenge wieder, allerdings nicht im gleichen Verhältnis, wie bei den Phosphorgehalten zwischen 0,05 und 0,44%. Aus den Kurven I bis IV ist zu entnehmen, daß die Menge des verflüchtigten Phosphors sehr stark von der Konzentration der

angewandten Säure und der Temperatur des Reaktionsgemisches abhängig ist. Aus Kurve V lassen sich keinerlei Schlüsse ziehen. Die Phosphorkonzentrationen liegen innerhalb des Gebietes der festen Lösung und es müßte daher — eine Homogenität der Schmelze vorausgesetzt — der gesamte Phosphor in Form von PH_3 entweichen. Dies ist jedoch nur beschränkt der Fall. Bei einer Schmelze mit etwa 0,44% P beträgt die Menge des verflüchtigten Phosphors nur 20% der Gesamtphosphormenge. Es ergibt sich also, daß die Methode der Verflüchtigung des Phosphors mit verdünnten Säuren und die Bestimmung des entweichenden PH_3 nicht genügt, um eine Trennung des gelösten Phosphors von dem gebundenen Phosphor herbeizuführen, einmal, weil die Menge des verflüchtigten Phosphors lange nicht dem Gehalt an Mischkristall entspricht und zum anderen, weil es nicht feststeht, ob der in der Vorlage aufgefangene Phosphorwasserstoff aus der Zersetzung des Phosphids oder der Reduktion des gelösten Phosphors herrührt. Der Vollständigkeit halber ist in Abbildung 11 die von Heitmann bei der Untersuchung von technischen Eisensorten erhaltene Kurve aufgenommen (Kurve VI), die einen ähnlichen Verlauf wie die Kurven von Stead zeigt.

Bei den bisher vorgenommenen Untersuchungen wurde die Behandlung der Eisenproben mit Säuren stets bei Luftzutritt vorgenommen. Es erhob sich nun die Frage, ob es nicht möglich wäre, unter anderen Versuchsbedingungen andere Ergebnisse zu erhalten. Es erschien möglich, bei Abwesenheit von Luft, bezw. des Luftsauerstoffs zu zwei Formen des Phosphorwasserstoffs zu gelangen, die sich bezüglich ihrer Herkunft und ihres Verhaltens voneinander unterscheiden. Diese Formen konnten der gasförmige Phosphorwasserstoff und der flüssige bezw. feste Phosphorwasserstoff sein, von denen der erstere durch Reduktion des im Eisen gelösten Phosphors und der letztere durch Umsatz von Fe_3P entsteht. Sollte diese Vermutung zutreffen, so wäre es möglich, durch Auffangen und Bestimmen des entweichenden PH_3 den im Eisen gelösten Phosphor zu bestimmen, während der Phosphidphosphor im Zersetzungskolben zurückbleibt. Da aus dem Schrifttum darüber nichts zu entnehmen ist, wurden zur Klärung der Verhältnisse eine Reihe von Versuchen angestellt. Die Versuchsanordnung ist aus Abbildung 12 zu ersehen.

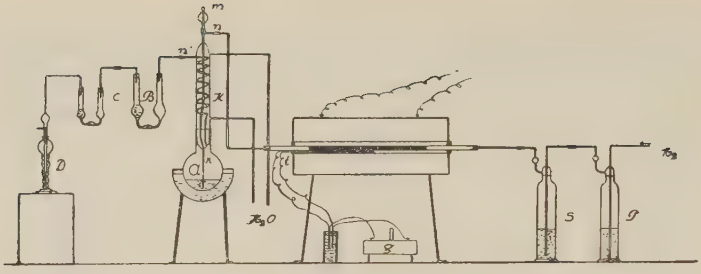


Abb. 12

Die gepulverte Legierung wurde in den vollkommen trockenen, in einem ungeheizten Wasserbad befindlichen Zersetzungskolben A gebracht, die Druckschlauchverbindungen bei n und n' geschlossen, und durch die ganze Apparatur ein trockener Stickstoffstrom geleitet. Um den Stickstoff vollkommen trocken und sauerstoffrei zu erhalten, wurde er zunächst durch eine mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllte Waschflasche P und eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche S geschickt. Da der so vorbehandelte Stickstoff jedoch immer noch Spuren von Sauerstoff enthielt, wurde er zur Entfernung dieser letzten Spuren über glühendes Kupfer geleitet, das sich in Form von Drahtnetzspiralen in dem beiderseits abgedichteten Porzellanrohr des Ofens befand. Die Kupferspiralen wurden nach jedem Versuch durch Durchleiten von Wasserstoff reduziert, um eine möglichst große metallische Oberfläche zu schaffen. Nach dem Durchleiten durch den Zersetzungskolben und den diesem aufsitzenden Kühler K mußte das Gas zwei Peligot'sche Röhren C und D mit einer Absorptionslösung für Phosphorwasserstoff, sowie ein mit verdünnter Silbernitratlösung gefülltes Mehrkugelrohr D passieren.

Nachdem die ganze Apparatur mit Stickstoff angefüllt war, wurde die Säure durch den Aufsatz m eingeführt und zwar unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln, daß keine Luft mit in die Apparatur hineingelangen konnte. Da das Einfließen der Säure durch den innerhalb der Apparatur herrschenden Gasdruck sehr erschwert wurde, wurde der Stickstoffstrom vorübergehend abgestellt. Das Gaseinleitungsrohr r ragte so weit in den Zersetzungskolben hinein, daß durch das hindurchströmende Gas die Flüssigkeit immer in Bewegung gehalten wurde.

Gegen Ende der Reaktion wurde langsam erwärmt und die Temperatur bei etwa 90° solange gehalten, bis die Lösung vollkommen klar erschien, die gesamte Schmelze also aufgelöst worden war. Um zu verhindern, daß eventuell in dem Reaktionsgemisch in Form einer anderen Modifikation oder einer Komplexverbindung vorhandener Phosphorwasserstoff bei der Weiterverarbeitung des Kolbeninhalts verloren ging, wurde nach Beendigung der Reaktion die Verbindung bei n' gelöst und durch m einige ccm konzentrierte Salpetersäure eingeführt und zur vollständigen Aufoxydation des im Kolben enthaltenen Phosphors einige Minuten lang gekocht.

Das Zehnkugelrohr mit der Silbernitratlösung diente zur Kontrolle, ob aller Phosphorwasserstoff absorbiert worden war. Erschien in der Lösung oder in dem von ihr benetzten Gaseinleitungsrohr eine leichte Schwärzung, so war dies nicht der Fall und der Versuch mußte von neuem begonnen werden.

Als Absorptionsmittel für den gebildeten Phosphorwasserstoff wurde eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid gewählt, die durch Auflösen von 1 Mol HgJ_2, 2 Mol KJ in 3000 ccm H_2O erhalten worden war[73]). Bei Berührung mit Phosphorwasserstoff bildet sich ein gelbroter Niederschlag von der Zusammensetzung PHg_3J_3

$$PH_3 + 3\ HgJ_2 = 3\ HJ + PHg_3J_3,$$

der durch Königswasser in Jod, Quecksilberchlorid und Phosphorsäure zersetzt wird. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mitsamt dem Filter in Königswasser gebracht, die entstandene Lösung nach dem Entfernen der Papierfaser eingedampft, in Salzsäure aufgenommen und nach dem Ausscheiden des Quecksilber und nochmaligem Eindampfen die Phosphorsäure nach der bekannten Methode bestimmt. Gleichzeitig wurde der im Zersetzungskolben zurückgebliebene Phosphor bestimmt, der mit dem in der Vorlage gefundenen Phosphor den Gesamtphosphorgehalt der angewandten Probe ergeben mußte.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Zahlentafel zusammengestellt:

[73]) Chem. Centralblatt 1904 II 1021.

P-Gehalt d. angew. Schmelze %	Einwage g	Die Einwage enthält P Gesamt mg	P im Mischkrist. mg	In Form v. PH_3 überg. P mg	Im Kolben zurückgbl. Phosphor mg
15,49	1,2003	185,93	0,132	Spuren	184,2
14,717	1,037	152,615	1,096	Spuren	151,3
14,165	1,316	186,41	2,28	0,162	186,4
10,04	1,3042	130,94	8,85	0,31	130,25
6,63	1,0558	71,58	10,89	0,27	71,21
6,63	1,1673	77,392	12,796	0,19	77,4
1,89	1,008	19,05	16,90	1,475	17,65

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure (in Anwendung kam ein Gemisch von 1 Tl. konz. HCl und 2 Tln. H_2O) unter Luftabschluß bei weitem nicht aller Phosphor verflüchtigt wird, der in der verwandten Schmelze in Form von Mischkristall enthalten ist. In Spalte IV der vorstehenden Tabelle ist die Menge P in mg angegeben, wie sie sich aus der Berechnung der Zusammensetzung der Schmelze ergibt. Dabei ist sowohl der Mischkristall berücksichtigt, der sich bei Schmelzen unter 10,2% P primär ausscheidet, als auch der Mischkristall, der zusammen mit Fe_3P das zuletzt erstarrende Eutektikum bildet. Die in Spalte VI angegebenen Zahlen für den im Rückstand gefundenen Phosphor liegen in einigen Fällen um 1—2 mg zu tief. Es handelt sich hier offenbar um Versuchsfehler, die immer dann auftreten, wenn in einer Lösung größere Mengen Phosphor vorliegen und infolgedessen zur Bestimmung dieses Phosphors nur ein Teil der Lösung zur Analyse verwandt werden kann. Angenommen, dieser fehlende Phosphor hätte sich ebenfalls verflüchtigt und der Beobachtung entzogen, so würde dies an dem oben festgestellten Ergebnis nichts ändern, daß bei der Behandlung von Phosphor Eisenlegierungen mit verdünnter Salzsäure unter Luftabschluß nur ein Bruchteil des in fester Lösung vorliegenden Phosphors in Form von Phosphorwasserstoff entweicht. Die Gegenwart von Luft bezw. Sauerstoff scheint die Verflüchtigung des gelösten Phosphors zu befördern, indem Stead und Oberhoffer, wie auch Heitmann wesentlich höhere Zahlen erhalten haben.

IV. Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit ging von der Beobachtung aus, daß es in der Technik Eisensorten gibt, die sich bei gleicher chemischer Zusammensetzung durch ihr Verhalten voneinander unterscheiden. Da es sich bei ihnen um phosphorreichere Eisensorten handelt, kam die Vermutung nahe, daß dem Phosphor als Hauptlegierungsmittel der Einfluß auf die Anormalität der Eigenschaften zuzuschreiben sei. Die tiefere Ursache des verschiedenen Einflusses sollte in dem Vorkommen des Phosphors in Form einer festen Lösung von Phosphid in Eisen und in Form einer frei ausgeschiedenen Verbindung Fe_3P zu suchen sein. Die üblichen Bestimmungsmethoden des Phosphors ergeben den Gesamtphosphorgehalt, und es entstand nunmehr die Aufgabe, zur Feststellung, ob die eben angeführte Vermutung zu Recht besteht, ein Verfahren auszuarbeiten, das es ermöglicht, den als Phosphid gelösten Phosphor neben dem in Form des Eisenphosphids frei ausgeschiedenen Phosphor zu bestimmen.

Zur Lösung dieser Aufgabe mußte zunächst festgestellt werden, welche Angaben bereits im Schrifttum enthalten sind. Außerdem erwies es sich als notwendig, das binäre System Eisen-Phosphor einer eingehenden Betrachtung zu unterziehen, da die hier vorliegenden Verhältnisse in engem Zusammenhang mit der zu lösenden Aufgabe stehen und als Grundlage für die experimentellen Untersuchungen betrachtet werden mußten. Bei den nach der Sichtung der im Schrifttum enthaltenen Angaben angestellten theoretischen Erwägungen wurde die von einem Forscher geäußerte Ansicht, daß der verschiedene Einfluß des Phosphors auf seiner verschiedenen Bindung als Phosphid und als Phosphat beruhe, zurückgestellt, weil sie sich gegenüber dem von anderen Forschern gemachten Angaben als sehr unwahrscheinlich erwies.

Die Untersuchungen erstreckten sich vornehmlich darauf, einen Weg zu finden, die beiden Formen des Phosphors — feste Lösung von Phosphid und frei ausgeschiedene Verbindung — nebeneinander zu bestimmen. Zur Durchführung dieser Aufgabe wurden Versuche mit sämtlichen bekannten Lösungsmitteln für Eisen angestellt und zwar mit organischen und anorganischen Säuren, Lösungen von Metallsalzen, deren Kation ein höheres

Potential als Eisen besitzt und den Halogenen Chlor, Brom und Jod.

Aus den Versuchen ergab sich:

1. Ein exakt wissenschaftliches Verfahren, eine Trennung des im Mischkristall gelösten Phosphors von dem in Form von Fe_3P ausgeschiedenen Phosphor herbeizuführen, konnte auf dem eingeschlagenen Wege nicht gefunden werden. Die Ursache liegt in dem sehr stark übereinstimmenden Potential der festen Lösung Eisen-Phosphor und der Verbindung Fe_3P.

2. Aus dem unter 1. gesagten ist zu schließen, daß der Phosphor in der festen Lösung nicht in einer anderen Form als in der freien Verbindung vorliegt, sondern daß ähnlich wie beim Karbid der Mischkristall eine feste Lösung von Fe_3P in Eisen darstellt.

3. Es erscheint unwahrscheinlich, daß auf einem anderen als dem oben angegebenen Wege eine getrennte Bestimmung des im Eisen gelösten Phosphors und des in der Verbindung Fe_3P frei ausgeschiedenen Phosphors durchzuführen ist.

4. Die Abweichungen im Potential der festen Lösung und der frei ausgeschiedenen Verbindung und die Unterschiede in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten lassen nur die Aufstellung eines Annäherungsverfahrens zu, an Hand dessen die beiden Phasen, in denen sich der Phosphor befindet, angenähert bestimmt werden können. Ein solches Annäherungsverfahren scheint jedoch nur für Legierungen möglich, die bezüglich ihrer Zusammensetzung und Herstellungsweise eine gewisse Uebereinstimmung besitzen. Es lag in der Absicht, die Versuche in dieser Richtung aufzunehmen, um zur Ausarbeitung eines wenigstens technisch brauchbaren Verfahrens zu gelangen. Es wäre dies jedoch nur möglich gewesen, wenn man sich mit Sicherheit hätte Legierungen verschaffen können, in denen teils eine normale und teils eine abweichende Gefügeausbildung vorhanden gewesen wäre, um an Hand der Unterschiede vergleichende Untersuchungen anstellen zu können. Da jedoch sichere Kennzeichen zur Beurteilung dieser Unterschiede nicht vorhanden sind, mußte von der Verfolgung des Planes Abstand genommen werden.

5. Ob im technischen Eisen Störungen vorkommen, die ihre Ursache in der Anwesenheit von Phosphaten haben, läßt sich aus dem Verlauf und dem Ergebnis der Untersuchungen nicht

beurteilen. Auf Grund der im Schrifttum enthaltenen Angaben und der sich daran anknüpfenden theoretischen Erwägungen erscheint dies unwahrscheinlich.

6. Wenn es sich darum handelt, neben gelöstem Phosphor und Phosphiden Phosphate zu bestimmen, so kann die von späteren Forschern abgeänderte Schneider'sche Brommethode zur Untersuchung Verwendung finden.

Lebenslauf.

Am 17. April 1901 in London als Sohn des Ingenieurs Otto Günther geboren, besuchte ich von Ostern 1907 bis Herbst 1910 die Vorschule und von diesem Zeitpunkt bis Herbst 1919 die Oberrealschule zu Karlsruhe (Baden). Nach bestandenem Maturium begann ich im Wintersemester 1919/20 an der Technischen Hochschule Karlsruhe mit dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie und Geologie, das ich Sommersemester 1922 an der Universität Freiburg fortsetzte. Mit dem Wintersemester 1922/23 ging ich wieder zur Technischen Hochschule Karlsruhe zurück, um mich dort ganz dem Studium der Chemie zu widmen, das ich im Wintersemester 1926/27 mit der Diplom-Hauptprüfung abschloß. Seit Januar 1927 arbeite ich am Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Breslau, zuletzt als außerplanmäßiger Assistent am Lehrstuhl für Hüttenmaschinen- und Walzwerkskunde.